

N° d'ordre : 392

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-sciences

Mention Sciences Appliquées

PAR

Jean FANTINO

Ingénieur chimiste I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Alpha - Halodiesters

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 10 Juin 1966

devant la commission d'examen

MM. J. COLONGE

Ch. EYRAUD

R. GELIN

Président

Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-sciences

Mention Sciences Appliquées

PAR

Jean FANTINO

Ingénieur chimiste I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des Alpha - Halodiesters

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 10 Juin 1966

devant la commission d'examen

MM. J. COLONGE

Ch. EYRAUD

R. GELIN

Président

Membres du Jury

THESES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

Jean FAUJAN



Contribution à l'étude des
Alphas-Halobactères

M. A. FAUJAN
Docteur en Sciences
Université de Lyon

UNIVERSITE de LYON
FACULTE des SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie Générale II
COLONGE	Chimie Organique
JANIN	Physique Générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie

Professeurs

MM. BRACONNIER

Calcul différentiel et
intégral.

EYRAUD Charles

Chimie-Physique Appliquée

SARAZIN

Physique Nucléaire

BOIDIN

Microbiologie et Mycologie

PERES

Physiologie

MESNARD

Electronique

GRANDMONTAGNE

Physique

BOUTILLIER

Minéralogie

LAFOUCRIERE

Physique Nucléaire Théorique

DREUX

Chimie Organique

TEICHNER

Chimie Industrielle

PAVANS de CECCATTY

Zoologie

MERLIN

Chimie Analytique

DUFAY Maurice

Physique de l'Atmosphère

PHILBERT

Physique Nucléaire

COHEN-ADAD

Chimie

DAVID Louis

Géologie Générale

CHANEL

Psychophysiologie

MAURY

Méthodes Mathématiques de
la Physique.

DEPRAZ

Physique Nucléaire

GAUTHIER Jean

Chimie

GAUME

Physique Expérimentale

UZAN

Physique S.P.C.N.

LEGAY

Biologie Animale

Professeurs sans chaire

MM. FERON

Mathématiques

LAFORGUE

Physique

CHENEVOY

Géologie Appliquée

GINET

Zoologie

Professeurs sans chaire

MM. ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie Générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie Biologique
DESCOTES	Chimie Organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique Générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie Végétale
DAVID Jean	Biologie Animale
TOUSSET	Chimie Propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie Organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques

Maîtres de Conférences

M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale
MM. COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse Numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mlle LAMOURE	Biologie Végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie Macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A MONSIEUR R. GELIN

PROFESSEUR A L 'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES

Il nous a fait l'honneur de nous confier ce travail.

Qu'il soit assuré de notre respectueuse gratitude.

A MA FEMME

Ce travail est aussi le sien.

A EMMANUELE

A V A N T - P R O P O S

Le présent travail a été élaboré à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, au laboratoire de Chimie Organique, sous la direction de Monsieur le Professeur R. GELIN.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur J. COLONGE, Il nous a accordé le grand honneur de présider notre jury de thèse. Nous le prions de trouver ici l'expression de notre reconnaissance et de notre profond respect.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Professeur CH. EYRAUD. Il a très aimablement accepté d'être notre juge.

A Madame S. GELIN, Chef de Travaux :
Nous avons toujours été aidé et encouragé par l'amabilité et la simplicité de son accueil. Qu'elle trouve ici le témoignage de notre dévouée reconnaissance.

Nous remercions Messieurs les Professeurs M. PEYRON et J. ROBIN pour l'accueil que nous avons trouvé dans leurs laboratoires.

Que Madame M. BREANT, Chargée de Recherches au C.N.R.S., qui ne nous a épargné, ni son temps, ni ses conseils, trouve ici l'hommage de notre admiration.

Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance à Monsieur J.M. DUMAS, Professeur Agrégé. Nous avons pu apprécier ses grandes qualités scientifiques et humaines.

Nous ne saurions oublier tous nos camarades de laboratoires qui ont su créer un climat de sympathie et d'étroite collaboration.

Puisse enfin, Madame CHARRA, trouver ici nos remerciements pour les nombreuses heures qu'elle a passées à dactylographier ce travail.

- I N T R O D U C T I O N -

L'halogène est un centre de réactivité important dans les α -haloesters. Il permet de nombreuses réactions de synthèses : Reformatsky, Darzens, substitutions nucléophiles. Les α -halodiesters se prêtent aux mêmes réactions (1) (2).

Dans ces composés, il y a activation de l'halogène par la fonction ester en α et par l'autre fonction dont l'influence décroît rapidement lorsque le nombre de groupements CH_2 intermédiaires croît.

Des différences de comportement en fonction de la longueur de la chaîne ont été constatées (1) (2).

L' α -bromoglutarate en particulier semble présenter des anomalies dans son comportement réactionnel.

Le but de notre travail est de chiffrer ces réactivités et de les relier à des propriétés physico-chimiques.

Ce travail comprend quatre parties :

- I -- Synthèse des α -halodiesters utilisés.
- II -- Etude cinétique et thermodynamique de la substitution nucléophile de l'halogène.
- III- Réduction polarographique de ces composés.
- IV -- Etude de la polarisation des α -halodiesters et mesures de leurs moments dipolaires.

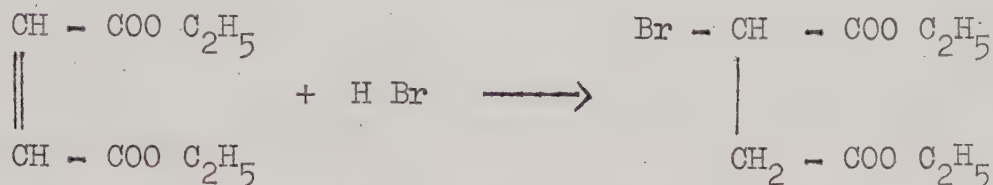
PREMIERE PARTIE

PREPARATION des α -HALODIESTERS

A - SYNTHÈSES des α -BROMODIESTERS.

1) α -BROMOSUCCINATE d'ÉTHYLE.

Nous utilisons avec quelques modifications la méthode de synthèse mise au point par GASTAMBIDE et BLANC (3):



-Nous n'employons que trois fois la quantité théorique de bromure d'hydrogène.

-L'addition se fait à 0°C.

Mode opératoire.

Dans une solution de 688 g de maléate d'éthyle dans 1200 cm³ de benzène anhydre et refroidie à 0°C, on fait passer à l'aide d'un tube barboteur muni d'un verre fritté, un courant de bromure d'hydrogène, (obtenu par action du brome sur de la tétraline): L'addition dure 24 heures. On verse en agitant sur 1000 cm³ d'eau: La couche aqueuse est extraite à l'éther. Les phases organiques sont lavées successivement avec une solution de bisulfite de sodium à 2 % puis une solution de bicarbonate et enfin à l'eau: Après séchage sur sulfate de potassium anhydre et élimination des solvants, on distille. On recueille 850 g d' α -bromosuccinate d'éthyle.

Rendement : 84 %

Eb₂ = 85°

2) . α -BROMOGLUTARATE, ADIPATE et PIMELATE D'ETHYLE.

La méthode de SCHWENK et PAPA (4) qui présente l'intérêt d'être rapide et de s'effectuer pratiquement en une seule phase opératoire à partir des esters-acides, nous a conduits à des α -halodiesters bruts d'une pureté médiocre pour des essais cinétiques. De plus, la purification s'est alors avérée longue et délicate. Nous avons préféré isoler les chlorures de carbéthoxy-alcanoyles intermédiaires, puis, poursuivre l' α -bromuration par le brome dans le tétrachlorure de carbone.

a) Glutarate acide d'éthyle.

L'anhydride glutarique est transformé en glutarate acide d'éthyle par l'alcool absolu (5).

b) Adipate acide d'éthyle.

On traite un mélange d'acide adipique, d'adipate neutre d'éthyle, d'alcool éthylique et d'acide chlorhydrique suivant la méthode décrite dans "Synthèses Organiques" (6) pour l'acide sébacique.

Le rendement est environ de 40 % en adipate acide d'éthyle.

c) Pimélate acide d'éthyle.

L'acide pimélique est obtenu à partir de la cyclohexanone, par la méthode de SNYDER, BROOKS et SHAPIRO (7), estérifié par l'alcool absolu en présence d'acide chlorhydrique et de benzène. L'eau est éliminée par entraînement azéotropique ternaire. Enfin, par hydrolyse partielle du pimélate d'éthyle, par addition d'une quantité calculée d'eau à un mélange de diester et d'éthylate de sodium, suivant la méthode de BLAISE et KOEHLER (8) modifiée par MORGAN et WALTON (9), nous obtenons le pimélate acide d'éthyle.

d) Préparation des α -bromodiester.

Mode opératoire.

Dans un ballon de 1000 cm³ on place 162 g de glutarate acide d'éthyle (176 g d'adipate acide, ou 190 g de pimélate acide). On ajoute rapidement 300 cm³ de chlorure de thionyle. On chauffe doucement au bain-marie pendant deux heures. On chasse sous vide l'excès de chlorure de thionyle puis on fractionne. On recueille les chlorures de carbéthoxyalcanoyles correspondants avec des rendements voisins de 90 %.

- Chlorure de γ -carbéthoxybutyroyle

Eb₂ = 98-100°

- Chlorure de δ -carbéthoxypentanoyle (valéryle)

Eb₂ = 105-106°

- Chlorure de ϵ -carbéthoxyhexanoyle

Eb₂ = 121-125°

Dans un ballon de 1000 cm³ à trois tubulures, une mole de chlorure de carbéthoxyalcanoyle est mélangée à 500 cm³ de tétrachlorure de carbone comme solvant. On ajoute lentement en plusieurs heures 168 g de brome (1,05 mole), on laisse en contact 12 heures, le mélange est versé sur 500 cm³ d'alcool absolu à la température ambiante. Après deux heures on ajoute 500 cm³ d'eau. On décante. La couche aqueuse est extraite à l'éther. On réunit les phases organiques qui sont lavées successivement avec une solution de bisulfite de sodium à 2 % puis avec une solution de bicarbonate et enfin à l'eau. Après séchage sur sulfate de potassium anhydre et élimination des solvants, on distille.

B -- SYNTHÈSES des α -CHLORODIESTERS.

1) : α -CHLOROSUCCINATE D'ETHYLE.

L' α -chlorosuccinate est obtenu comme son homologue bromé par addition à 0° de chlorure d'hydrogène. Pour ne pas retrouver du maléate d'éthyle difficilement séparable au cours des distillations ultérieures, il faut employer 10 fois la quantité théorique de chlorure d'hydrogène.

2) : α -CHLOROGLUTARATE - ADIPATE et PIMELATE D'ETHYLE.

Ces α -chlorodiesteres sont préparés comme les α -bromodiesteres en employant 4 à 5 fois la quantité théorique de chlore.

C -- SYNTHÈSES des ACIDES CARBETHOXY α -CHLORALCANOÏQUES

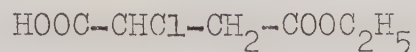
Les chlorures d' α -chloro carbéthoxyalcanoyles sont isolés puis hydrolysés à chaud par addition de la quantité théorique d'eau.

Mode opératoire:

Dans un ballon de 500 cm³ équipé d'un système d'agitation, on place 1 mole de chlorure d' α -chloro carbéthoxyalcanoyle. On chauffe au bain-marie bouillant, puis on ajoute en 30 minutes 18 g d'eau. On poursuit le chauffage pendant une heure. On distille. Après plusieurs distillations successives, on recueille les acides carbéthoxy α -chloralcanoïques correspondants.

Rendements en produits purs : environ 40 %.

- Acide β -carbéthoxy α -chloropropionique.



Liquide huileux incolore à viscosité élevée

$$\text{Eb}_{0,05} = 125-130^\circ \quad d_{4,25}^{25} = 1,2876$$

Analyse : $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 \text{ Cl}$

Calc. % C = 39,90 H = 5,02 Cl = 19,64

Tr. % 40,05 4,88 19,30

- Acide γ -carbéthoxy α -chlorobutyrique.



Liquide huileux incolore à viscosité élevée

$$\text{Eb}_{0,05} = 140-145^\circ \quad d_{4,25}^{25} = 1,2431$$

Analyse : $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4 \text{ Cl}$

Calc. % C = 43,20 H = 5,70 Cl = 18,22

Tr. % 43,20 5,62 18,20

- Acide δ -carbéthoxy α -chlorovalérique.



Liquide huileux (légère coloration jaune) à viscosité élevée.

$$\text{Eb}_{0,05} = 150-155^\circ \quad d_4^{25} = 1,2071$$

Analyse : $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4 \text{ Cl}$

Calc. %	C = 46,05	H = 6,28	Cl = 17,00
Tr. %	46,14	6,21	17,07

- Acide ϵ -carbéthoxy α -chlorohexanoïque.



Liquide huileux (légère coloration jaune) à viscosité élevée.

$$\text{Eb}_{0,05} = 160-165^\circ \quad d_4^{25} = 1,1559$$

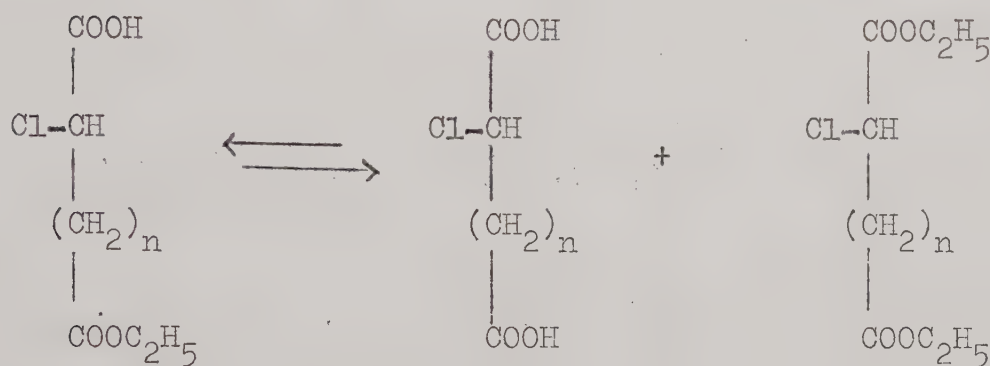
Analyse : $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4 \text{ Cl}$

Calc. %	C = 48,54	H = 6,79	Cl = 15,92
Tr. %	50,17	6,86	15,92

Mesures des pKa des acides carbéthoxy α -chloralcanoïques.

Ces acides α -halogénés avaient été préparés dans le but d'étudier cinétiquement leur hydrolyse. Mais nous n'avons pu obtenir de résultats reproductibles, soit au cours de mesures de pKa par la méthode conductimétrique de Mac INNES (10), soit au cours de cinétiques d'hydrolyses.

Ces acides-esters doivent se dismuter facilement :



Nous avons cependant mesuré en première approximation leurs pKa en traçant les courbes de neutralisation à l'aide d'un pH mètre-potentiomètre enregistreur Métrohm. E.336

En solution diluée lorsque l'on peut assimiler les activités aux concentrations, le pH de demi-neutralisation d'un acide faible par une base forte correspond au pKa de cet acide.

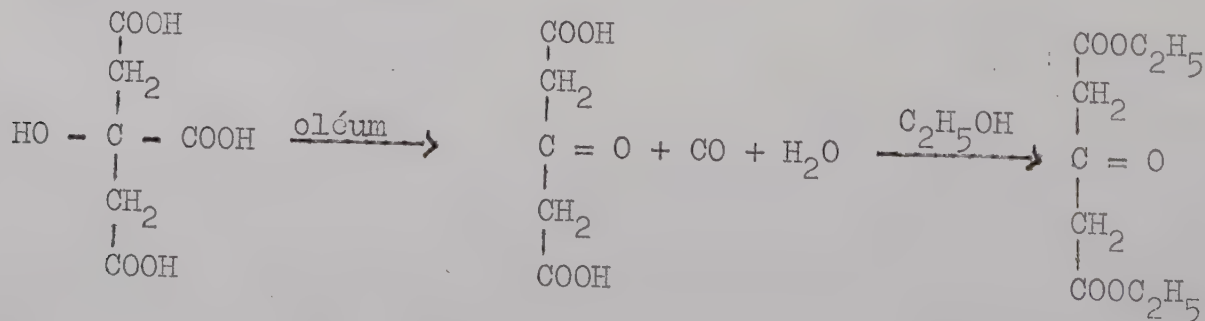
L'étalonnage a été fait avec une solution tampon "Merck" de pH : 4,62.

CONSTANTES de DISSOCIATION

Acides	Concentrations	pH $\frac{1}{2}$ neutra- lisation ≠ pKa	Ka (25°)
α -chlorosuccinate acide	$1,313 \cdot 10^{-2}$	3,30	$5 \cdot 10^{-4}$
	$1,540 \cdot 10^{-2}$	3,30	"
α -chloroglutarate acide	$1,757 \cdot 10^{-2}$	3,55	$2,8 \cdot 10^{-4}$
α -chloradipate acide	$1,000 \cdot 10^{-2}$	3,85	$1,4 \cdot 10^{-4}$
	$1,955 \cdot 10^{-2}$		
α -chloropimélate acide	$1,210 \cdot 10^{-2}$	4,15	$0,71 \cdot 10^{-4}$

D - SYNTHÈSE du β -BROMOGLUTARATE d'ETHYLE.

L'acétone dicarboxylate d'éthyle a été synthétisée à partir d'acide citrique traité par de l'oléum à 65 % suivant la méthode de SCHROETER (11).



Nous réduisons ensuite en β -hydroxyglutarate d'éthyle par l'hydrogène.

Mode opératoire.

60 g d'acétone dicarboxylate d'éthyle (0,3 mole) sont placés dans une bombe à hydrogéner de 250 cm³ avec 60 cm³ de triéthylamine. On ajoute 1,5 g d'oxyde de platine comme catalyseur. On hydrogène sous 100 kg de pression à la température ordinaire. La quantité théorique d'hydrogène est absorbée en 1 heure. On filtre pour éliminer le catalyseur. On chasse la triéthylamine. On distille, on recueille 58 g de β -hydroxyglutarate d'éthyle.

Rendement = 95 %

Le β -hydroxyglutarate d'éthyle est bromé par le tri-bromure de phosphore suivant la méthode de ISELIN et HOFFMANN (12).

On recueille le β -bromoglutarate d'éthyle avec un rendement de 40 % par rapport à l'alcool.

DEUXIEME PARTIE

SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES

CH A P I T R E - I

H I S T O R I Q U E

DUALITE de MECANISMES.-

Les réactions de substitutions nucléophiles sont, en chimie organique préparative, d'une grande importance pratique. En synthèse, ce sont des réactions très fréquemment employées. Un groupement X d'une molécule est substitué par un réactif Y avec transfert d'une paire d'électrons de Y sur le centre réactionnel de la molécule.

L'agent nucléophile Y peut être un ion ou une molécule neutre, le terme solvolysé étant employé seulement lorsque l'agent nucléophile est le solvant lui-même.

Les mécanismes réactionnels ne sont probablement pas simples et chaque cas peut être pratiquement considéré comme un cas particulier (13) (15). Cependant à la limite, on peut envisager une conception dualiste du mécanisme.

- Mécanisme bimoléculaire SN2.

Le processus réactionnel s'effectue en une seule étape avec transfert électronique synchrone. L'entité nucléophile Y s'approche de la molécule R - X pour former un état intermédiaire appelé état de transition dans lequel la liaison Y...R n'est pas complètement formée et la liaison R...X pas encore complètement rompue.

Un tel mécanisme est représenté par le schéma :



Ces réactions s'effectuent avec une vitesse qui est fonction de la concentration en agent nucléophile et de la concentration en halogénure organique. On les nomme substitutions nucléophiles bimoléculaires : SN2

- Mécanisme monomoléculaire SN1

Dans ce processus en deux étapes, le mécanisme premier est la coupure hétérolytique de la liaison R - X



Le carbocation formé $R^{\oplus}$ étant très réactif vis-à-vis de l'agent nucléophile Y, se reconvertira immédiatement en produits de substitution.



De telles réactions admettent une vitesse, fonction uniquement de la concentration en RX ; on les appelle substitutions nucléophiles monomoléculaires.

L'étude cinétique d'une réaction précisera donc le caractère mono ou biparticulaire de la phase la plus lente, mais le processus vrai peut être beaucoup plus compliqué. Pour ne donner qu'un exemple, PREVOST et GEORGOULIS (16) dans une étude sur la déshydrohalogénéation argentique d'un halogénure organique indiquent qu'il s'agit d'une réaction biparticulaire par carbocations, mais déclenchée par une attaque électrophile.

SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES sur les ESTERS HALOGENES.

Les études de déplacements nucléophiles de l'halogène des α -halodiesters sont peu nombreuses.

BROACHE et AMIS (17) décrivent l'action du bromomalonate d'éthyle sur l'ion thiosulfate, mais ils se sont surtout penchés sur le problème de corrélation de la constante de vitesse avec la force ionique du milieu.

L'iodomalonate d'éthyle a été l'objet d'une étude électrocinétique avec les ions iodure (18).

Quelques α -haloesters ont été introduits à titre de comparaison dans certaines études.

AKSENENKO (19) compare les α -halomalonates d'éthyle aux phénylhaloacétonitriles et aux benzyloxy-1 halo-2 éthanes. Ils sont plus réactifs vis-à-vis de l'éthylate que vis-à-vis des amines. Par contre, les haloacétates, comme les halogénures d'orthonitrobenzyle et les halogénures de benzyle présentent une réactivité inversée vis-à-vis de ces mêmes réactifs.

PEARSON et ses collaborateurs (20) dans leurs travaux sur les α -halocétones étudient la réactivité avec la pyridine et la thiourée. Ils insèrent alors, dans leur étude, le bromacétate d'éthyle mais ne concluent pas au sujet de ce dernier.

Les travaux récents de HINTON et JOHNSTON (21) montrent que l'échange isotopique du chlore dans le chloracétate d'éthyle est une réaction bimoléculaire du premier ordre par rapport à chaque réactif. Les valeurs de l'énergie d'activation ne semblent pas influencées par la teneur en eau du milieu réactionnel. Les effets de solvant se manifestant essentiellement sur les termes : facteur de fréquence et entropie d'activation.

SUBSTITUTIONS NUCLEOPHIQUES sur les ACIDES HALOGENES et les IONS CARBOXYLATES CORRESPONDANTS.

Pour les ions carboxylates du type $R - \underset{\substack{| \\ X}}{CH} - COO^{\ominus}$, les études de déplacements nucléophiles sont assez nombreuses.

C'est WALDEN le premier qui se pencha sur la stéréochimie de réactions de substitution (22). Ses travaux ont été repris par FISCHER (23). L'acide chlorosuccinique lévogyre traité par la potasse donne de l'acide malique dextrogyre tandis que s'il est traité par de l'oxyde d'argent en suspension dans l'eau, c'est l'acide malique lévogyre qui est isolé. C'est la première réaction entraînant une inversion de configuration qui avait paru anormale à ces auteurs ; on sait aujourd'hui (voir précédemment) que c'est cette inversion qui est la réaction logique, on la nomme : inversion de WALDEN. L'anomalie réside plutôt dans le deuxième cas, c'est le phénomène de rétention de configuration provoquée d'après INGOLD et WINSTEIN par une intervention de l'anion carboxylate. Il y a alors substitution nucléophile intramoléculaire par $COO^{\ominus}$ puis substitution secondaire de l' α -lactone obtenue. Les deux substitutions successives restituant la configuration initiale.

De nombreuses études d'hydrolyses ont été reprises, celle de l'ion α -bromopropionate a été menée par SENTER (24), COWDREY, HUGHES et INGOLD (25).

Il y a dualité entre les mécanismes SN_1 et SN_2 .

En milieu neutre, on aurait, comme il faut normalement s'y attendre, une réaction essentiellement monomoléculaire, et en milieu basique : coexistence des deux mécanismes. La valeur du pH correspondant au pK de l'acide est caractéristique. Au-delà de cette valeur, la constante d'hydrolyse ne varie plus d'une

façon systématique en fonction du pH. Une relation linéaire semble alors s'établir en fonction de la force ionique μ du tampon utilisé, en accord avec la théorie de DEBYE et HUCKEL.

Les énergies d'activation par contre semblent peu varier en fonction de μ .

De nombreuses autres études conduisent aux mêmes résultats, (26) (27) (28) et (29).

Cependant BOBTELSKI et ses collaborateurs (30) dans une étude de l'effet de sel sur la vitesse d'hydrolyse de l'ion bromacétate signalent que pour une concentration en Na^+ constante, la vitesse est indépendante de la force ionique du milieu. Quant aux effets accélérateurs de sel, ils sont classés dans l'ordre :



Enfin, toujours pour l'hydrolyse, en milieu acide, J. ELORANTA (31), dans une série d'acides α -haloacétiques substitués, trouve que la participation du mécanisme SN_2 croît lorsque le pH décroît.

LESKA (32) (28) dans une étude récente montre que la forme ionisée de l'acide α -bromopropionique réagit 5 à 6 fois plus rapidement que la forme non ionisée. Il conclut à une assistance de l'ion dans le mécanisme réactionnel.

LANE et HEINE (33) (34) dans un travail sur l'hydrolyse des ions halocarboxylates en fonction de la position de l'halogène concluent par l'hypothèse d'une substitution interne entraînant dans chaque cas la formation de la lactone correspondante. Les

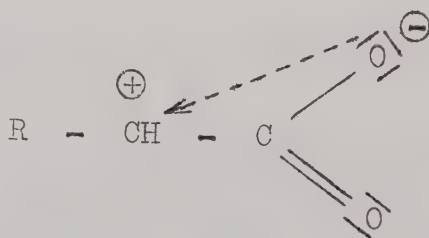
énergies d'activation décroissent dans l'ordre :



Toujours pour les énergies d'activation, DARIENKO (35) montre qu'elles croissent avec l'augmentation de la masse moléculaire de l'halogène à substituer.

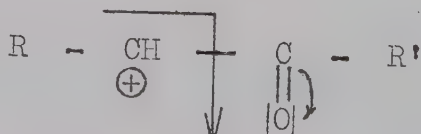
L'énumération de ces travaux semble montrer que les mécanismes SN1 et SN2 participent simultanément au déplacement nucléophile de l'halogène.

HUGHES et INGOLD expliquent ce résultat uniquement en considérant la stabilisation du cation par la charge négative favorisant le départ de X^- .

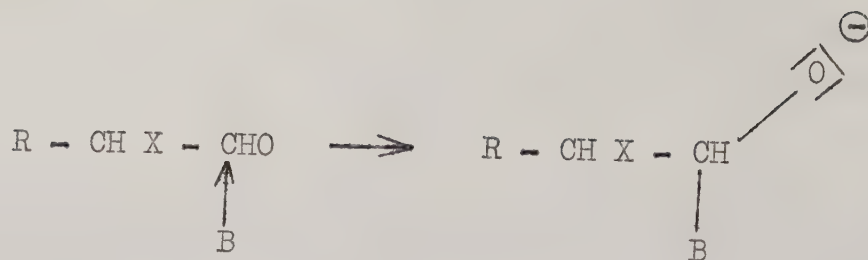


GRUNWALD et WINSTEIN (36) montrent que, même certains groupements neutres en α sont capables de favoriser un déplacement nucléophile monomoléculaire du type SN 1.

HUGHES (37) signale qu'un groupement carbonyle en α augmente la réactivité et la participation du mécanisme SN2. L'effet inducteur électron-accepteur du $C=O$ est mis en cause. La stabilité du carbocation, nécessaire au mécanisme SN1, est fortement diminuée.

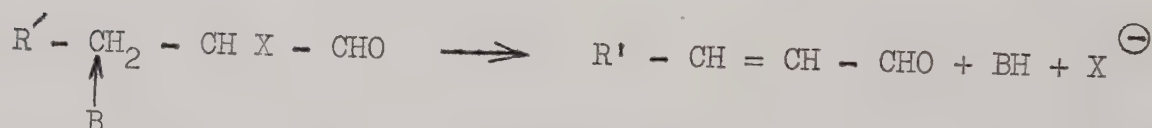


2°)



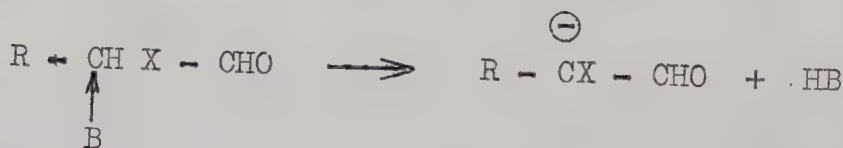
Une substitution primaire sur le groupement carbonyle est suivie d'une substitution secondaire intramoléculaire.

3°)



c'est une élimination classique.

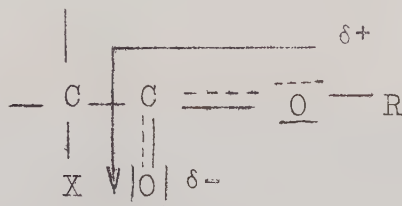
4°)



L'anion formé pourrait expulser un anion X^- . On obtiendrait alors un cétène puis un acide. Ce résultat correspondrait dans le domaine des aldéhydes à la réaction de FAVORSKY pour les cétones α -halogénées.

CANTACUZENE (42) dans une étude de substitutions nucléophiles de l'halogène d' α -halobutanals oriente toute sa discussion sur la possibilité de substitution primaire sur le carbonyle, c'est-à-dire la deuxième possibilité signalée par KIRRMANN.

Enfin, dans une α -substitution par un groupement ester, l'effet inducteur électron-accepteur du carbonyle pourrait être sensiblement compensé par le caractère partiel de double liaison (43) de la liaison $C \equiv \overline{O} - R$



CHAPITRE - II

PARTIE EXPERIMENTALE

I - GENERALITES:-

Nous nous proposons d'étudier cinétiquement :

- Les réactions d'échanges d'iode entre l'iodure de potassium et une série d' α -halodiesters.

- Les réactions de substitutions nucléophiles du brome de ces α -halodiesters par le phénate de sodium dans divers solvants et dans diverses conditions.

- Parallèlement à cette substitution, il faut envisager la réaction compétitive de déshydrohalogénéation pouvant conduire à divers isomères éthyléniques et cycliques, enfin, lorsque l'on utilise l'alcool comme solvant : une réaction compétitive d'éthoxylation.

Si certains auteurs (44) ont entrepris une étude cinétique simultanée des deux réactions compétitives : substitution, élimination, nous pensons qu'il est préférable dans la mesure du possible d'éliminer les réactions secondaires, l'interprétation cinétique étant ainsi grandement simplifiée. En particulier, les ordres de réactions n'ont une signification pleinement valable qu'à cette condition.

II - MATIERES PREMIERES.

A - α -HALODIESTERS.

Les halogénures organiques utilisés dans ce travail, ont été synthétisés au laboratoire par les méthodes décrites dans la première partie.

Pour la synthèse des dérivés bromés, la bromuration a été effectuée dans le tétrachlorure de carbone sur les monoesters monochlorures d'acide. Nous avons alors obtenu dans ces conditions des bromodiesters beaucoup plus facilement purifiables, incolores et se conservant beaucoup mieux.

Les critères de pureté sont, en plus du point d'ébullition et de l'indice de réfraction, l'analyse potentiométrique de l'halogène présent après minéralisation dans une bombe de PARR-WURZSCHMITT.

Un dernier contrôle a été effectué par chromatographie en phase gazeuse sur appareil "ionilab" muni d'une colonne de silicone (SI - 7).

Le tableau I résume les critères de pureté des produits.

T A B L E A U - I

	Température d'ébullition	%théorique d'halogène	% Pratique d'halogène
α -bromopropionate d'éthyle	Eb ₇₆₀ 160°	44,1	44,15
α -bromosuccinate	Eb ₂ 85°	31,55	31,25
α -bromoglutarate	Eb ₂ 123°	29,95	30,2
β -bromoglutarate	Eb _{0,2} 98°	29,95	29,90
α -bromadipate	Eb ₂ 135°	28,4	28,35
α -bromopimélate	Eb ₂ 145° 150°	27,05	26,90
α -chlorosuccinate	Eb ₂ 80° Eb ₆ 96°	17,0	16,95
α -chloroglutarate	Eb ₆ 115°	15,95	16,45
α -chloradipate	Eb ₆ 123°	15,01	15,55
α -chloropimélate	Eb ₆ 155°	14,15	14,20

Il faut remarquer que pour une étude cinétique, l'analyse de l'halogène minéralisé n'est pas un critère de pureté suffisant. Par chromatographie nous avons détecté des impuretés sur certains échantillons ayant cependant le pourcentage théorique d'halogène.

C'est ce qui nous a amenés à reprendre les bromurations dans CCl_4 .

Tous les α -halodiesters sont conservés à l'obscurité et au froid. Ils sont redistillés avant chaque série de manipulations pour éliminer toute trace d'hydracide halogéné libre.

B - SOLVANTS

L'acétone utilisée pour les échanges d'iode était de qualité RP, séchée deux fois sur chlorure de calcium, puis distillée deux fois sur colonne vigreux de 1 mètre de hauteur, l'appareil étant protégé contre toute entrée d'humidité.

Le dosage de l'eau par la méthode de KARL-FISCHER nous a donné 0,2 % environ.

Des essais cinétiques menés dans de l'acétone obtenue précédemment puis distillée rapidement sur P_2O_5 , (teneur en eau $< 0,01$ %) ont donné les mêmes résultats.

La présence de faibles quantités d'eau dans les cinétiques d'échange d'iode ne semble pas influencer le cours de la réaction.

L'alcool éthylique absolu du commerce a été traité par le sodium en présence d'un diester organique comme l'adipate d'éthyle ; les substitutions nucléophiles par les phénates n'admettant pas la

présence d'eau dans le milieu, l'agent nucléophile devenant alors l'ion hydroxyle.

Teneur en eau KARL-FISCHER $< 0,004 \%$

Dioxanne. - Nous avons utilisé :

- soit du dioxanne pur du commerce traité par la méthode de HESS et FRAHM (45),
- soit du dioxanne MERCK pur pour analyse traité sur tamis moléculaires: Union-Carbide Linde 4 Å.

Teneur en eau (KARL-FISCHER) $< 0,002 \%$ (limite de sensibilité de la méthode).

N-N-diméthylformamide (D.M.F.)

Le D.M.F. MERCK pur pour analyses a été traité sur tamis moléculaires.

Teneur en eau (KARL-FISCHER) $< 0,002 \%$

Les puretés du dioxanne et du D.M.F. ont été vérifiées par chromatographie gazeuse.

C - AUTRES REACTIFS

Le phénol a été purifié par distillation du phénol pur du commerce.

Les solutions de phénate dans l'alcool sont préparées par action du phénol sur l'éthylate, celles de phénate dans le dioxanne par action d'un excès de sodium sur la quantité théorique de phénol dans le dioxanne puis filtration de l'excès de sodium.

Toutes ces opérations sont effectuées sous azote desséché.

III - ETUDE CINETIQUE.

A - LES ESSAIS CINETIQUES

Chaque essai cinétique a été conduit dans un petit réacteur bouché au polyéthylène et placé dans un bain dont la température est fixée à $\theta \pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

Les réacteurs sont reliés à une platine vibrante qui assure l'agitation continue du milieu réactionnel.

La solution d'agent nucléophile est placée dans le réacteur, (5 cm^3 pour les échanges d'iode ; 5 cm^3 pour le phénate dans les conditions $0,04\text{ M}$; 2 cm^3 pour le phénate dans les conditions $0,1\text{ M}$) puis, lorsque la température est atteinte, on introduit rapidement $2 \cdot 10^{-4}$ mole d' α -halodiesters pesé exactement dans une petite capsule.

Pour les essais avec le phénate, des précautions spéciales sont à prendre quant aux traces d'eau possibles.

Les réacteurs sont au préalable purgés par un courant d'azote desséché.

Si les températures d'expériences sont inférieures à 0°C les capsules contenant les α -halodiesters sont refroidies sous courant d'azote sec pour éviter les condensations d'eau sur les parois.

Enfin, pour les essais à basse température, la réaction est bloquée avant la sortie du réacteur du bain frigorifique par addition de $0,1\text{ cm}^3$ d'acide orthophosphorique.

B - PROBLEMES ANALYTIQUES

1) . DOSAGE de l'HALOGENURE MINERAL TOTAL APPARU.

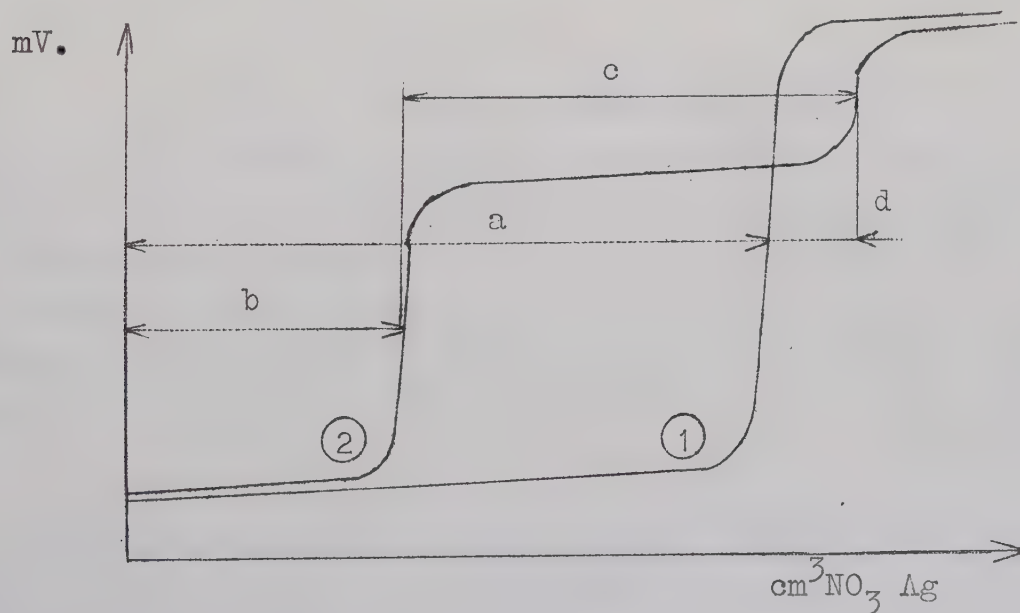
A la prise d'essai sortie du thermostat, on ajoute 20 cm³ d'eau, 20 cm³ d'acétone (pour éviter les dépôts d'agrégats d'halogénure d'argent sur les électrodes) 5 cm³ de PO₄H₃. Les halogénures présents sont alors dosés potentiométriquement par NO₃Ag.

Electrode de mesure : Electrode d'argent

Electrode de référence : Electrode au sulfate mercurieux

On dose les halogénures dans l'ordre : iodure - bromure - chlorure.

Dans le cas des échanges, cette méthode permet de déterminer directement le pourcentage de la réaction de déshydrohalogénéation.



La courbe (1) correspond au dosage de la solution initiale d'iodure de potassium :

a, représente $I^{\ominus}$ total initial.

La courbe (2) correspond au dosage de la prise d'essai :

b, représente $I^{\ominus}$ restant non échangé,

c, l'halogénure total apparu,

d, corespond à l'halogène apparu dans la réaction de déshydrohalogénéation.

2) : ANALYSE des PRODUITS de DESHYDROHALOGENATION.

a) Méthode potentiométrique.

Applicable uniquement dans le cas des échanges (voir précédemment).

b) Dosage infrarouge.

Dans une étude préliminaire, l'apparition de produits éthyléniques a été suivie par spectroscopie infrarouge sur appareil PERKIN ELMER 221. Nous avons utilisé la bande d'absorption à 1650 cm^{-1} des doubles liaisons conjuguées. En étalonnant avec des solutions types, il est possible de détecter des quantités supérieures à 3 %, par rapport à la réaction totale, en produits éthyléniques.

Cette méthode présente deux graves inconvénients :

- elle est peu précise,
- elle ne détecte pas les déshydrohalogénations cyclisantes.

γ) Chromatographie en phase gazeuse.

Après réaction, l'essai cinétique est amené par évaporation partielle du solvant à la concentration globale : 0,5 M.

L'analyse chromatographique est effectuée à deux températures : les temps de rétention des produits légers d'une part - phénol non substitué et produits de déshydrohalogénéation - et des composés lourds d'autre part - produits de substitution - étant trop différents.

- température injection 200°, température four 140°

- température injection 240°, température four 200°

La méthode chromatographique permet donc de déterminer l'importance des réactions de déshydrohalogénéation même si les produits éthyléniques obtenus se polymérisent. On peut alors toujours suivre le pic de phénol résiduel.

3) . ANALYSE du PHENOL RESIDUEL.

α) Dosage potentiométrique.

Dans l'acétonitrile, le phénol est suffisamment acide pour être dosé par l'hydroxyde de tétrabutylammonium. La courbe de dosage est enregistrée à l'aide du couple d'électrodes :

- Electrode de mesure : Electrode de verre à remplissage d'acétonitrile, mise au point par BADOZ et ses collaborateurs (46).

- Electrode de référence : Electrode de PLESKOV à Ag/Ag^+ (47)

Cette méthode, intrinsèquement très précise devenait d'une application difficile par suite de la présence d'ions métalliques dans la solution, comme l'avaient déjà signalé les auteurs précédents (46).

8) Méthode aux sels de diazonium.

Le phénol résiduel est copulé avec le sel de diazonium de la paratoluidine à pH contrôlé : $8 < \text{pH} < 9,5$. Comme indicateur de fin de réaction, on emploie une solution basique de résorcinol.

Nous avons en effet remarqué qu'à $\text{pH} < 9,5$, seul le phénol copule avec une vitesse appréciable. Au dessus de 9,5, le phénol et l'éther-oxyde de phénol copulent.

Cette méthode peu précise ne nous a donné que des résultats indicatifs.

C H A P I T R E - III

RESULTATS EXPERIMENTAUX - OBSERVATIONS -

I - REACTIONS avec le PHENATE de SODIUM.

A - REACTION dans l'ALCOOL ETHYLIQUE (solvant protonique).

Conditions opératoires I (0,2 M en RX et 0,2 M en C_6H_5ONa)

Réactions secondaires.

On constate une réaction secondaire de déshydrohalogénéation dont l'importance relative va en décroissant du bromosuccinate à l' α -bromopimélate d'éthyle.

a) - le bromosuccinate donne quantitativement du fumarate d'éthyle par un mécanisme de trans élimination.
(Réaction suivie par les méthodes 2- β et 2- γ).

b) - l' α -bromoglutarate donne 15 % environ d'élimination (Réaction suivie par la méthode 2- β , mais la grande polymérisabilité (48) du glutaconate obtenu peut entraîner des erreurs importantes).

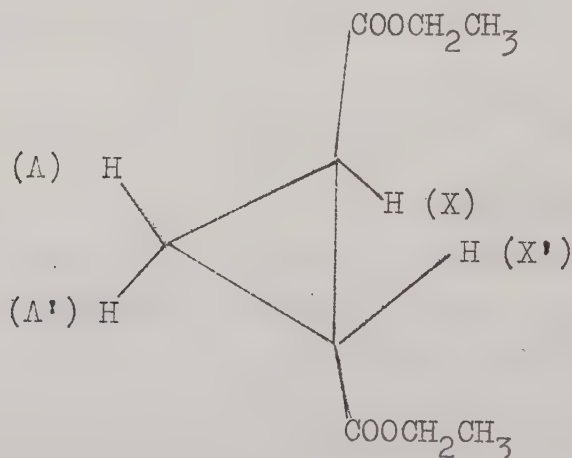
Par chromatographie en phase gazeuse, un dosage basé sur les seuls pics des produits de déshydrohalogénéation conduirait aux mêmes erreurs, mais on peut aussi doser le phénol résiduel.

Nous avons alors mis en évidence la présence de :

- trans - cyclopropane dicarboxylate d'éthyle (en quantité la plus importante).

La structure est confirmée par voie chimique. (L'acide bromhydrique à 5°C est sans action, nous retrouvons le produit de départ. Il n'y a donc pas de double liaison dans la molécule).

Enfin, le spectre de R.M.N., établi sur appareil Varian A.60 avec le T.M.S. comme étalon interne, correspond à la forme trans.



Dans la forme trans :

X, X' sont équivalents

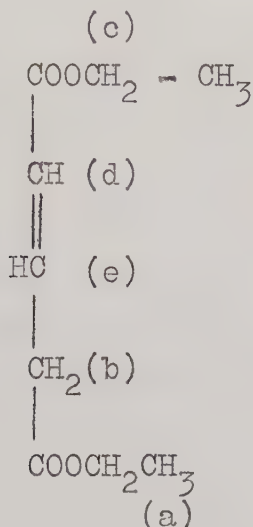
A, A' sont équivalents

Ils donnent deux ensembles de triplets, l'un à 1,95 ppm, l'autre à 1,2 ppm.

Pour la forme cis, X X' serait équivalent à la partie X d'un système A B X, donnant alors un multiplet beaucoup plus compliqué.

- cis - cyclopropane dicarboxylate d'éthyle (15 à 20 % de la quantité de trans).

- trans - glutaconate d'éthyle en plus faible quantité
(Structure démontrée par R.M.N.)



Avec :

- a $\Rightarrow$ 1,3 p.p.m.
- b $\Rightarrow$ 3,1 p.p.m.
- c $\Rightarrow$ 4,05 p.p.m.
- d $\Rightarrow$ 5,75 p.p.m. (doublet) avec J cd $\neq$ 15 c.p.s.
- e $\Rightarrow$ 6,7 p.p.m. (2 doublets détriplés).

c) - Les bromadipate et pimélate donnent peu de déshydrohalogénéation : 3 à 5 % au maximum.

Aspect cinétique des mesures.

Pour chaque halogénure organique, les courbes : taux de conversion en fonction des temps, ont été tracées à quatre températures différentes.

Ces courbes sont établies à partir de 15 points expérimentaux environ. Ce chiffre 15 nous a paru nécessaire pour pouvoir tracer une courbe moyenne valable.

Les calculs cinétiques sont menés suivant la méthode graphique différentielle préconisée par LETORT (49). Cette méthode est la plus précise puisqu'elle donne un résultat moyen obtenu à partir d'un certain nombre de points. D'autre part, elle est valable quel que soit l'ordre expérimental entier ou fractionnaire de la réaction étudiée.

Les ordres globaux de réaction sont tous voisins ou supérieurs à deux, mettant en évidence le caractère biparticulaire de la réaction. La fraction d'ordre comprise entre l'ordre total et 2 doit correspondre au cation minéral présent dans le milieu réactionnel (50).

Dans le tableau II, nous donnons les vitesses initiales déterminées par extrapolation de la courbe $\log (-dC/dt) = f(\log C/C_0)$. Ces valeurs représentent au mieux l'aspect cinétique de la réaction au moment où toutes les données sont connues avec précision et où les produits de réaction n'interfèrent pas sur le cours réactionnel.

T A B L E A U - II (Réaction avec $C_6H_5O Na$)
Vitesses initiales dans les conditions opératoires I

	T°C	Ordres globaux	V. initiales. 10^6 mole litre ⁻¹ sec. ⁻¹	E _a Kcal. mole ⁻¹	A l. mole ⁻¹ sec. ⁻¹
α -Bromoglutarate	40	2,73	50	18	$2,0 \cdot 10^{10}$
	50	2,63	117		
	60	2,55	305		
	65	2,57	431		
α -Bromadipate	40	2,48	19,3	17,6	$7,9 \cdot 10^{10}$
	50	2,49	47		
	60	2,35	114,5		
	65	2,33	170		
α -Bromopimélate	40	2,35	15,9	18,3	$2,0 \cdot 10^9$
	50	2,31	35,8		
	60	2,23	91		
	65	2,25	128		
α -Bromopro- pionate	40	2,29	25	19,9	$1,2 \cdot 10^{11}$
	50	2,34	61		
	60	2,38	167		
	65	2,33	275		

B - REACTIONS dans l'ALCOOL ETHYLIQUE (SOLVANT PROTONIQUE)

Conditions opératoires II (0,04 M en RX et 0,04 M en $C_6H_5O Na$).

Réactions secondaires.

Les réactions de déshydrohalogénéation sont moins importantes que dans les conditions précédentes.

- Bromosuccinate 100 %,
- α -bromoglutarate 5 % environ,
- α -bromadipate, pimélate et propionate < 3 %.

Les quantités, de phénol résiduel non fixé, sont importantes et pratiquement constantes pour les α -bromoglutarate, adipate et pimélate malgré les faibles proportions de déshydrohalogénéation.

(Réactions suivies par les méthodes 3- β ; 3- α ; et 2- γ).

En chromatographie en phase gazeuse à basse température, les produits relativement légers sont facilement séparés. A côté du phénol résiduel nous détectons de nouveaux composés que nous avons identifiés aux α -éthoxydiesters correspondants.

Proportions 25 à 30 % des α -phénoxydiesters obtenus.

Le tableau III résume quelques résultats analytiques.

T A B L E A U - III : % de phénol libre après réaction

	Conditions	Avancement global de la réaction %	Méthode 3-β	Méthode 3-α
Bromosuccinate	I	100	100	100
	II	100	100	100
α-Bromoglutarate	I	100	13	
	II	100	31	30
α-Bromadipate	I	100	4	
	II	100	28	33
α-Bromopimélate	I	100	4	
	II	100	30	34

Aspect cinétique.

T A B L E A U - IV (Réaction avec $C_6H_5O Na$)

Vitesses initiales dans les conditions opératoires II.

	T°C	Ordres globaux	V. initiales. 10^6 mole litre ⁻¹ sec. ⁻¹	E _a Kcal. mole ⁻¹	A l. mole ⁻¹ sec. ⁻¹
α-Bromoglutarate	20	2,40	0,963	19,4	$1,3 \cdot 10^{12}$
	40	2,28	7,36		
	50	2,33	19,6		
	60	2,20	50,4		
α-Bromadipate	40	2,14	0,88	17,4	$3,5 \cdot 10^8$
	50	2,05	1,97		
	60	1,96	4,42		
	70	1,89	10,5		
α-Bromopimélate	40	1,88	0,75	18,5	$2,6 \cdot 10^8$
	50	1,96	1,58		
	60	2,0	4,11		
	70	2,0	10,2		
α-Bromopro- pionate.	40	2,3	1,1	20,8	$1,2 \cdot 10^{12}$
	50	2,38	3,39		
	60	2,3	9,08		
	65	2,3	13,0		

C -- REACTION dans le MELANGE DMF-DIOXANNE (50 - 50 % en volume)

(Conditions opératoires III (0,1 M en RX et 0,1 M en $C_6H_5O Na$)

Réactions secondaires.

Les réactions secondaires de déshydrohalogénéation sont compl^{te}ément supprimées, (sauf pour le bromoglutarate).

(Réaction suivie par la méthode 2- γ). La totalité du phénol est substituée.

Aspect cinétique.

Les vitesses initiales sont multipliées par un facteur 100 environ.

L'étude cinétique ne devient alors possible qu'à basse température.

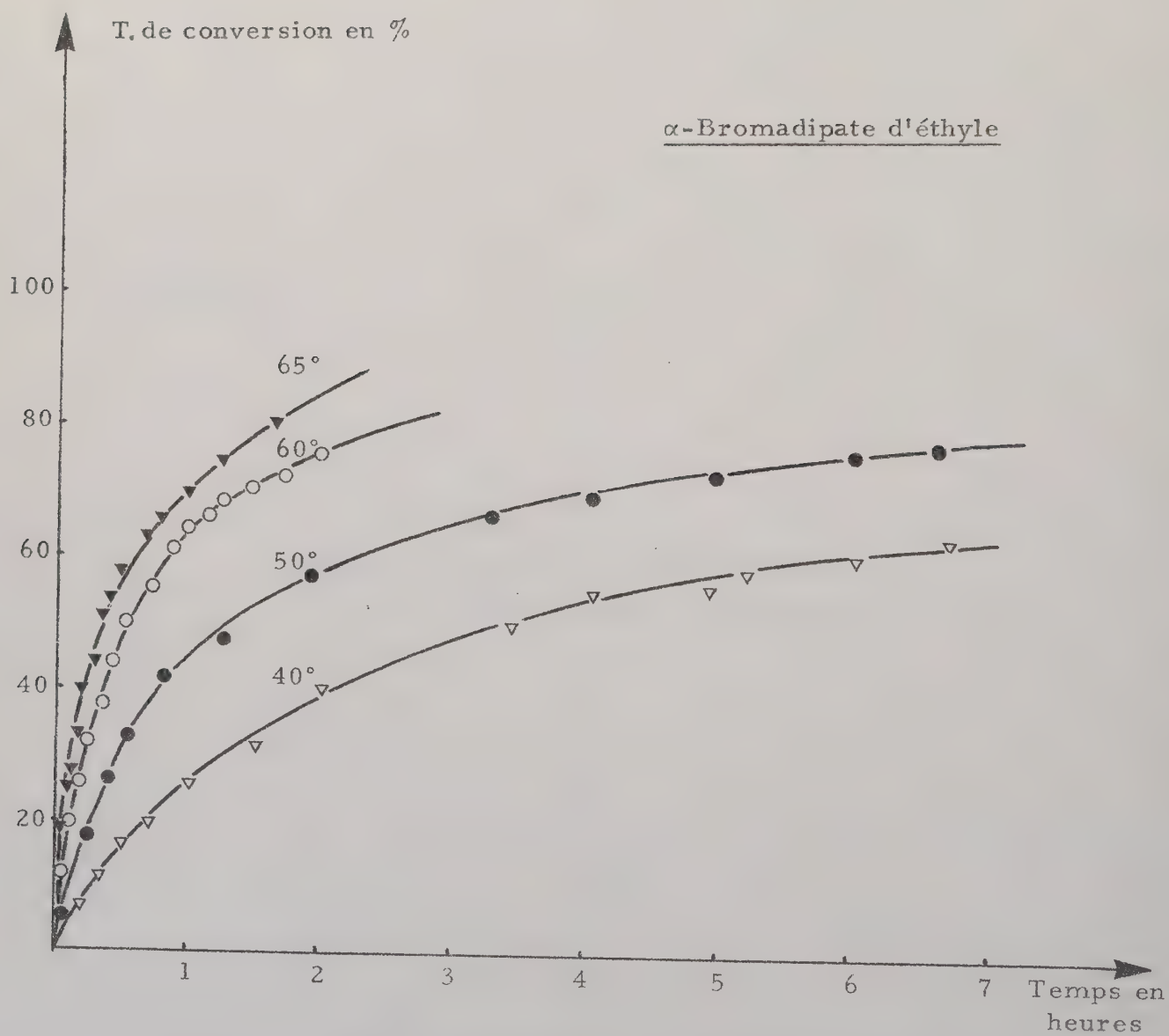
Les énergies d'activation sont sensiblement 1,5 fois plus faibles dans ce couple de solvants aprotiques, ce qui explique les valeurs sensiblement identiques des facteurs pré-exponentiels. Ces résultats seront discutés ultérieurement.

T A B L E A U - V : (Réaction avec $C_6H_5O Na$)

Vitesses initiales dans les conditions opératoires III

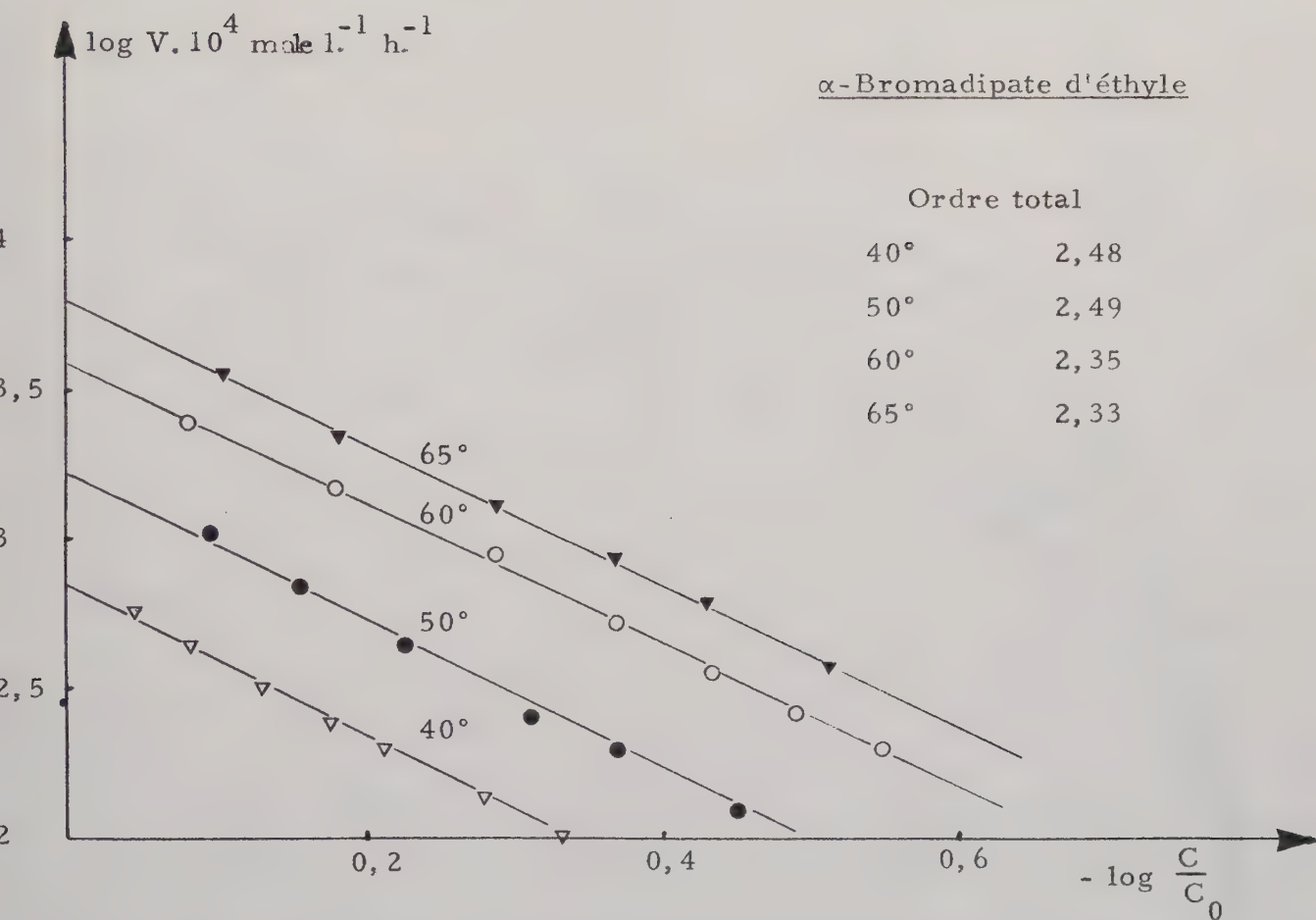
	T°C	Ordres globaux	V. initiales. 10^6 mole litre ⁻¹ sec. ⁻¹	E _a Kcal. mole ⁻¹	A l. mole ⁻¹ sec. ⁻¹
α-Bromoglutarate	-14	2,46	278	10,7	$5,6 \cdot 10^7$
	-10	2,4	408		
	- 5	2,28	567		
	0	2,24	812		
α-Bromadipate	-14	2,32	97,5	10,9	$2,2 \cdot 10^7$
	-10	2,30	135		
	- 5	2,22	197		
	0	2,22	292		
α-Bromo- pimélate	-14	2,17	88,9	12,6	$3,8 \cdot 10^8$
	-10	2,14	130		
	- 5	2,14	204		
	0	2,10	319		
α-Bromopro- pionate	-14	1,80	149	12,9	$6,8 \cdot 10^8$
	-10	1,82	228		
	- 5	1,86	362		
	0	1,88	549		

Nous donnons à titre d'exemple
quelques courbes expérimentales.



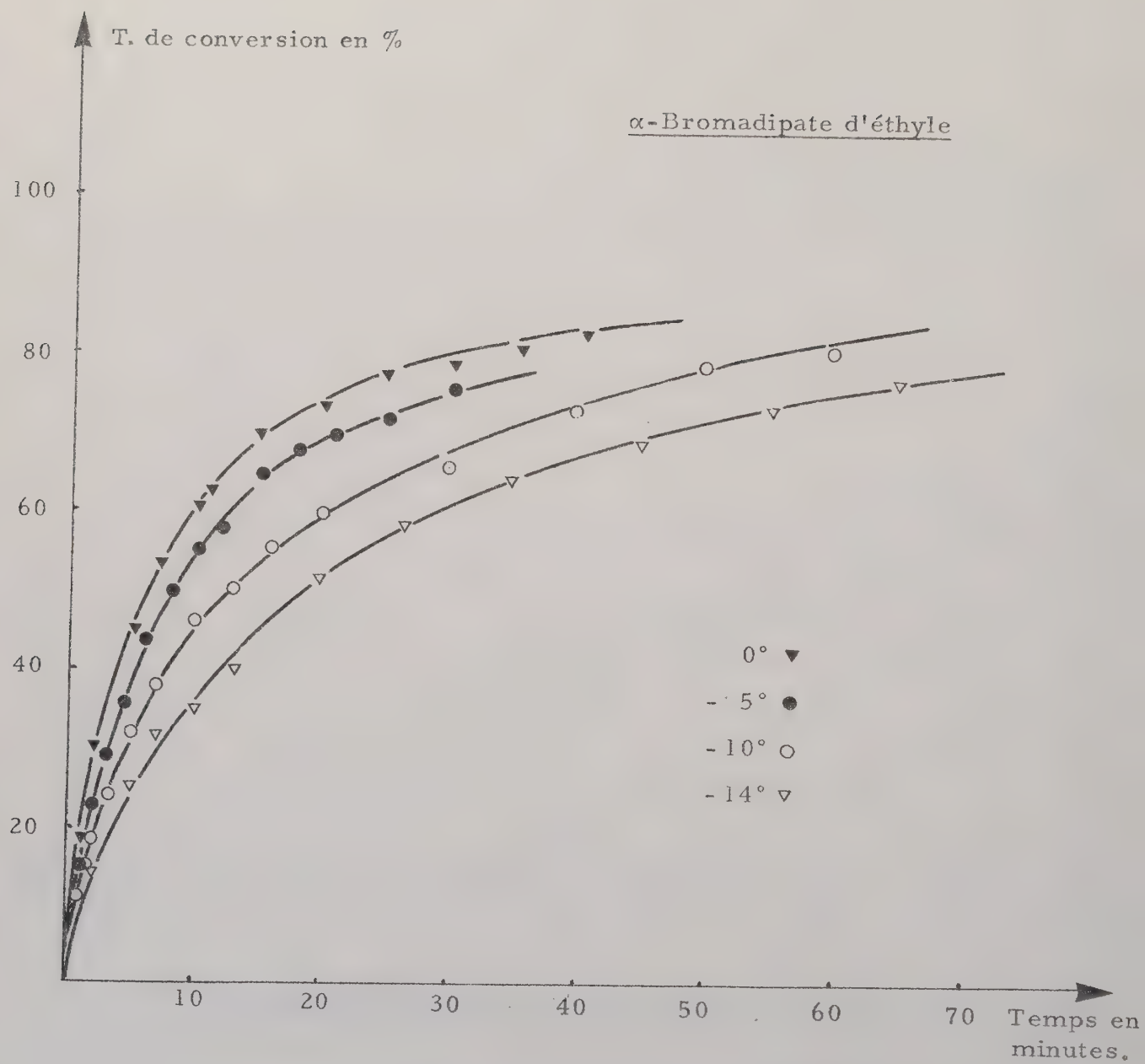
Réaction avec le phénate de sodium dans l'alcool

Conditions opératoires I



Réaction avec le phénate de sodium dans l'alcool

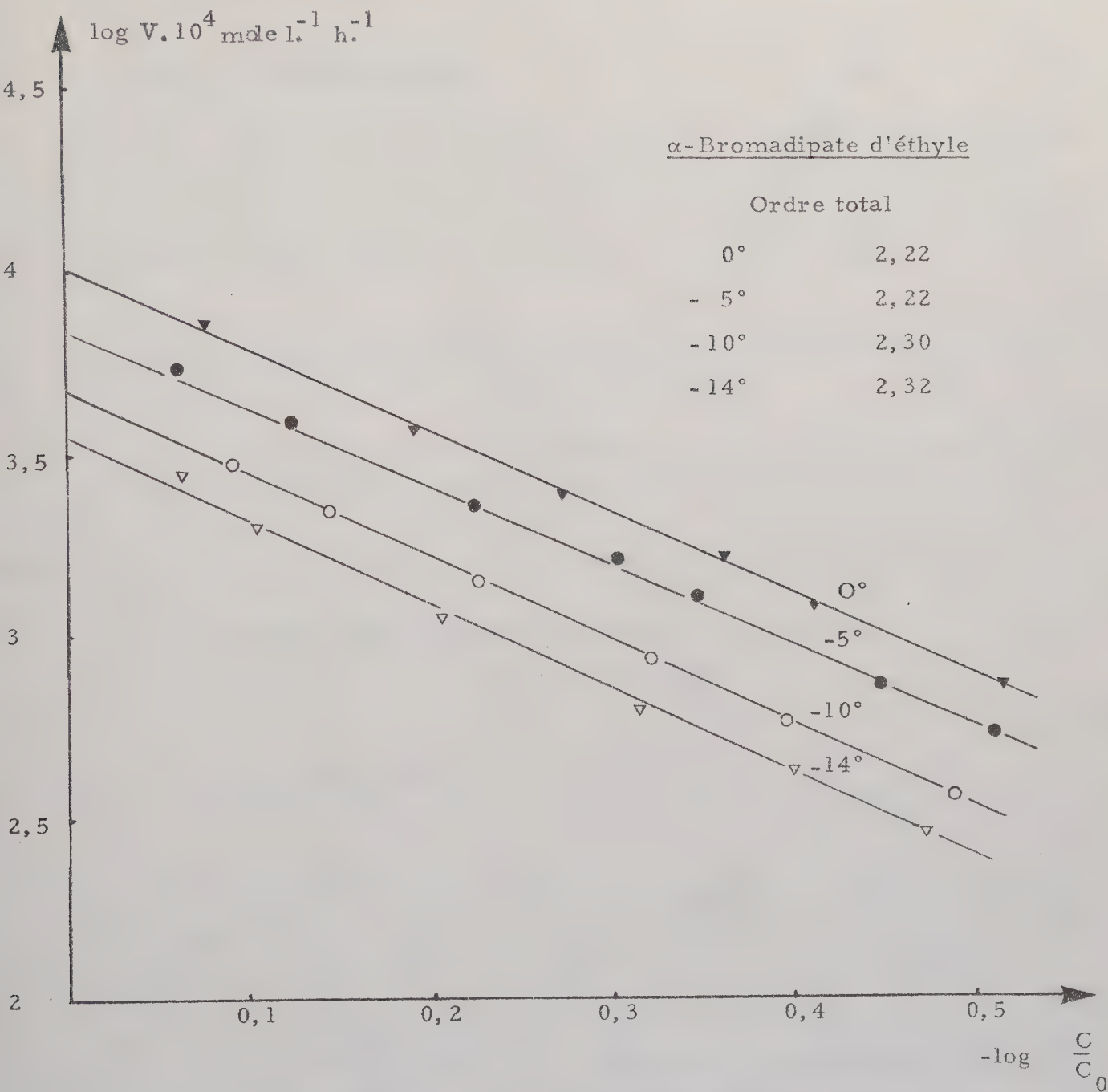
Conditions opératoires - I



Réaction avec le phénate de sodium dans le mélange

DMF - dioxanne

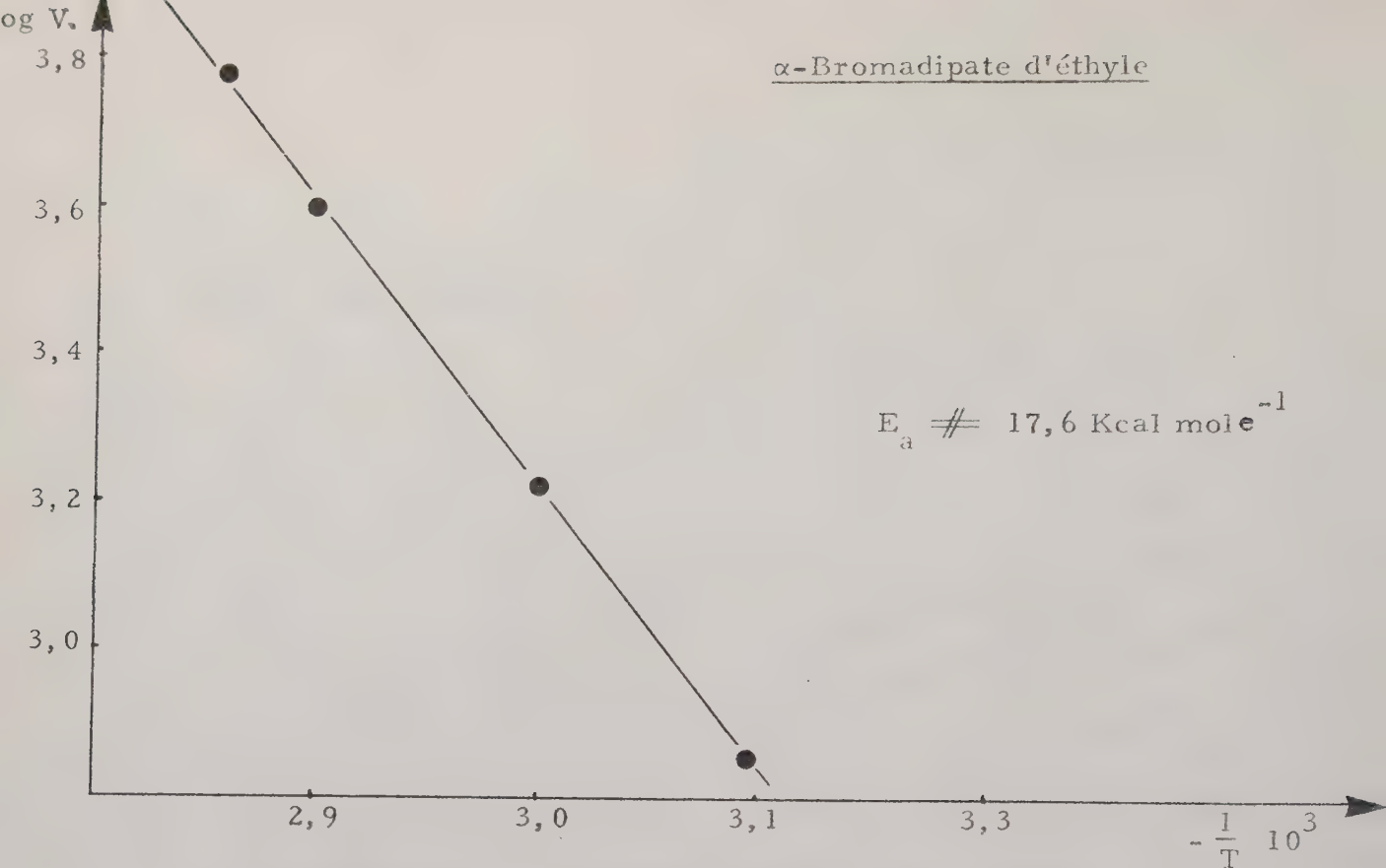
Conditions opératoires - III



Réaction avec le phénate de sodium dans le mélange

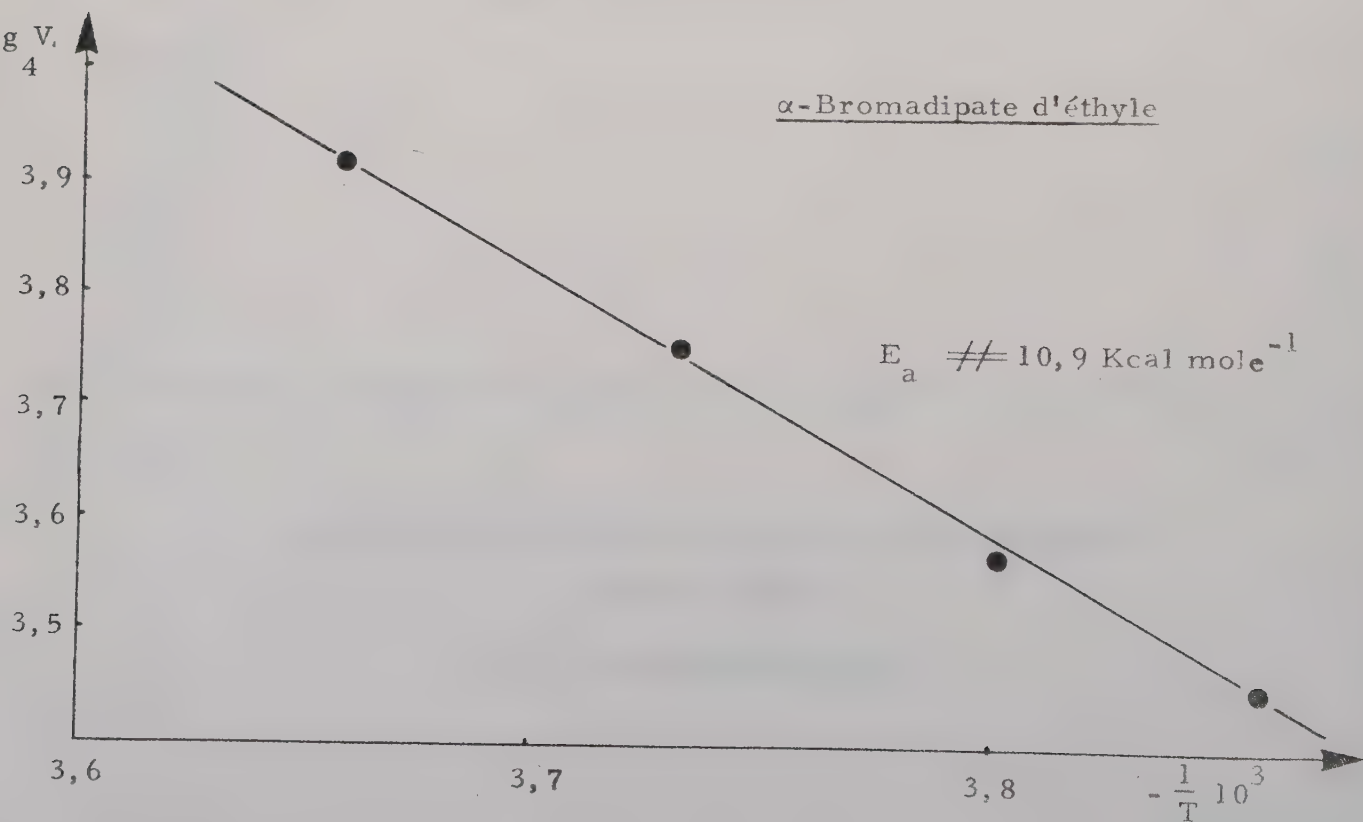
DMF - dioxanne

Conditions opératoires - III



Réaction avec le phénate de sodium dans l'alcool

Conditions opératoires - I



Réaction avec le phénate de sodium dans le DMF - dioxanne

Conditions opératoires - III

Aspect thermodynamique.

Nous allons maintenant examiner l'aspect thermodynamique des réactions étudiées par l'intermédiaire du complexe activé. C'est EYRING le premier qui utilisa le complexe activé dans la théorie des états de transition (51) (52) (53).

On ne tient compte ni du nombre d'étapes, ni de la manière dont les réactifs ont donné ce complexe.

On peut simplement écrire qu'il est en équilibre avec les réactifs suivant la réaction :



qui admet une constante d'équilibre :

$$K^{\ddagger} = \frac{[A B^{\ddagger}]}{[A][B]}$$

La vitesse de la réaction chimique $-\frac{dC_A}{dt}$ est alors proportionnelle à $[A B^{\ddagger}]$ et à sa vitesse de transformation.

$$-\frac{dC_A}{dt} = [A B^{\ddagger}] \cdot (\text{vitesse de transformation}) =$$

$$K^{\ddagger} [A][B] \quad (\text{v. transf.}) = k_{\text{réaction}} [A][B]$$

Cette transformation se produira lorsqu'une vibration du complexe activé se transformera en une translation le long de la ligne des centres des produits de fractionnement.

L'énergie mise en cause par cette vibration (1 degré de liberté) est KT , sa fréquence :

$$\nu = \frac{KT}{h}$$

D'où

$$k_{\text{réaction}} = \frac{KT}{h} K^{\ddagger}$$

Les valeurs des constantes $K^{\ddagger}$ ont été déterminées à chaque température, par le calcul, en prenant : $h/KT \neq 1,6 \cdot 10^{-13}$.

Pour un halogénure organique donné, nous avons utilisé l'ordre expérimental moyen, (moyenne des ordres aux quatre températures différentes).

L'état de référence est la concentration unité.

Les valeurs de $\Delta H^{\ddagger}$; $\Delta G^{\ddagger}$; $\Delta S^{\ddagger}$ varient peu avec la température. Nous donnons pour chaque halogénure étudié une valeur corrigée obtenue par la moyenne des 4 valeurs aux quatre températures expérimentales. Les calculs sont effectués suivant les instructions de FROST et PEARSON (54).

T A B L E A U - VI. (Réaction avec $C_6H_5O Na$)

	Conditions	$\Delta H^\ddagger$ Kcal. mole ⁻¹	$\Delta G^\ddagger$ Kcal. mole ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$ cal. mole ⁻¹ degré ⁻¹
α -Bromoglutarate	I	17,4	22,0	- 14,2
	II	18,8	21,0	- 7,1
	III	10,2	16,7	- 24,7
α -Bromadipate	I	17,0	22,8	- 17,9
	II	16,7	23,2	- 19,7
	III	10,4	17,4	- 26,3
α -Bromopimélate	I	17,7	23,1	- 16,7
	II	17,9	23,4	- 16,9
	III	12,1	17,6	- 20,6
α -Bromopropionate.	I	19,3	22,7	- 10,5
	II	20,1	22,2	- 6,4
	III	12,4	17,6	- 19,6

II - REACTIONS avec l'IODURE de POTASSIUM.

Solvant : acétone

(Conditions opératoires : 0,04 M en RX et 0,04 M en IK).

Réactions secondaires.

Sur les chlorures organiques, comme sur les bromures, les réactions de déshydrohalogénéation sont peu importantes. Elles ne dépassent jamais 2 à 3 %, même en présence de solvant peu polaire comme l'acétone.

Aspect cinétique des mesures.

Le milieu réactionnel utilisé a entraîné assez rapidement une précipitation de l'halogénure minéral formé ; mais il faut remarquer qu'en début de réaction, pour des taux de conversion faibles, on se trouve bien en milieu homogène. La vitesse initiale mesure alors l'état cinétique de la réaction dans des conditions idéales.

Les esters bromés sont environ 200 à 300 fois plus réactifs que les esters chlorés. Cette simple remarque implique que la rupture de la liaison C - X soit cinétiquement importante.

Le rapport : $\frac{\text{vitesse initiale R Br}}{\text{vitesse initiale R Cl}}$ croît lorsque la grosseur de R croît.

Enfin, les valeurs des énergies d'activation sont plus élevées pour les chlorures que pour les bromures. DARIENKO (35) avait signalé l'inverse sur une série d'ions carboxylates.

Les tableaux VII et VIII résument les mesures cinétiques et thermodynamiques.

T A B L E A U - VII

(Réaction avec IK)

	T°C	Ordres globaux	V. initiales. 10^6 mole litre ⁻¹ sec. ⁻¹	E _a Kcal. mole ⁻¹	A l. mole ⁻¹ sec. ⁻¹
Bromosuccinate	20	2,24	9,2	14,3	$5,6 \cdot 10^8$
	30	2,10	21		
	40	2,12	45,5		
	50	2,06	88		
Chlorosuccinate	35	2,20	0,10	17,4	$2,6 \cdot 10^8$
	50	2,36	0,40		
	70	2,58	1,84		
	90	2,28	7,5		
α -Bromoglutarate	20	1,98	12,4	13,8	$7,9 \cdot 10^7$
	30	1,80	26,2		
	40	1,80	57		
	50	1,82	113		
α -Chloro- glutarate.	35	2,50	0,084	17,6	$3,2 \cdot 10^8$
	50	2,72	0,383		
	70	2,76	1,86		
	90	2,56	6,53		

T A B L E A U - VII

(Réaction avec IK)

(Suite)

	T°C	Ordres globaux	V. initiales. 10^6 mole litre ⁻¹ sec. ⁻¹	E _a Kcal. mole ⁻¹	A l. mole ⁻¹ sec. ⁻¹
α-Bromadipate	20	2,14	6,6	15,1	$9,6 \cdot 10^8$
	30	2,12	15,2		
	40	2,04	33,9		
	50	1,90	74		
α-Chloradipate	35	2,04	0,044	17,4	$3,7 \cdot 10^8$
	50	2,24	0,221		
	70	2,36	0,985		
	90	2,4	2,97		
α-Bromopimélate	20	1,93	4,7	16,2	$1,9 \cdot 10^9$
	30	1,88	11,7		
	40	1,90	26,5		
	50	1,96	66,7		
α-chloropimélate	60	2,36	0,403	18,7	$3,8 \cdot 10^8$
	70	2,20	0,90		
	80	2,2	1,95		
	90	2,14	4,03		

T A B L E A U - VIII

(Réaction avec IK)

	$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal. mole ⁻¹	$\Delta G^{\ddagger}$ Kcal. mole ⁻¹	$\Delta S^{\ddagger}$ cal. mole ⁻¹ degré ⁻¹
Bromosuccinate	13,7	20,2	-21,2
Chlorosuc- cinate.	16,7	23,7	-20,9
α -Bromoglutarate	13,2	20,6	-24,1
α -Chloro- glutarate	17,0	23,1	-18,5
α -Bromadipate	14,5	20,5	-19,6
α -Chloradipate	16,7	24,4	-22,9
α -Bromopimélate	15,5	20,9	-17,5
α -Chloro- pimélate	18,0	24,8	-19,4

- C H A P I T R E - IV

DISCUSSION des RESULTATS

Nous envisagerons successivement l'influence de quatre facteurs sur le cours des réactions de substitutions nucléophiles.

- 1 - Nature du solvant.
- 2 - Nature de l'atome à substituer.
- 3 - Nature de l'agent nucléophile .
- 4 - Influence du groupement alcoyle
R en α de la fonction halogène.

1 - NATURE du SOLVANT.

L'importance de la nature du solvant dans les réactions de substitutions nucléophiles a été mise en évidence par de nombreux auteurs. Une théorie quantitative, élaborée par BRONSTED et BJERRUM, indique que la constante de vitesse d'une réaction doit être directement reliée au rapport des coefficients d'activité des états initiaux et de l'état de transition :

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\ddagger}}$$

Le problème réside donc dans la difficulté du calcul de ce rapport ; ce calcul est basé sur les mesures de constantes diélectriques. Sachant que la constante diélectrique d'un solvant ne donne qu'une idée très approximative de ses capacités de solvation, cette théorie quantitative a été rapidement abandonnée.

HUGHES, INGOLD et ses collaborateurs (37) (14), comparent qualitativement la structure électrique de l'état initial et de l'état de transition : une réaction faisant intervenir un état de transition présentant un net accroissement des charges par rapport à l'état initial serait plus rapide dans un solvant polaire que dans un solvant non polaire.

Cependant, les réactions de substitutions nucléophiles biparticulaires entre ions et dipôles sont beaucoup plus rapides dans les solvants aprotioniques dipôlares comme le diméthylsulfoxyde, que dans les solvants protoniques comme l'alcool (55) (56). Un autre phénomène doit alors intervenir.

L'état initial de telles réactions doit être très fortement solvato par liaisons hydrogène, dans les solvants protoniques ; tandis que l'état de transition, constitué par un dipôle volumineux doit l'être beaucoup plus par les molécules de solvants dipôlares aprotioniques polarisables. Dans ce dernier cas, l'état de transition doit alors être stabilisé par rapport à l'état initial et l'équilibre de la réaction déplacé vers la droite :



Il semble donc que deux phénomènes fondamentaux bien distincts interviennent :

- la polarité intrinsèque du solvant,
- la possibilité de liaisons hydrogène avec l'agent nucléophile.

PARKER (57) pense qu'une nouvelle classification de la nucléophilie des réactifs dans les solvants aprotioniques s'impose, en fonction de ces données.

UGELSTAD, BERGE et LISTOU (58) montrent que les liaisons hydrogène ne sont pas seules responsables des modifications de vitesse d'une réaction.

L'emploi de différents couples de solvants aprotiques - pour lesquels il n'y a pourtant pas de liaisons hydrogène possibles - peut entraîner des variations de vitesses de réactions, importantes.

Il était donc intéressant d'étudier les variations de vitesses, dues uniquement aux forces de solvatation, en l'absence de liaisons hydrogène.

Nous résumons dans le tableau IX quelques mesures pour le bromadipate avec le phénate de sodium. (0,05 M en chaque réactif) dans le mélange DMF-dioxanne.

T A B L E A U - IX

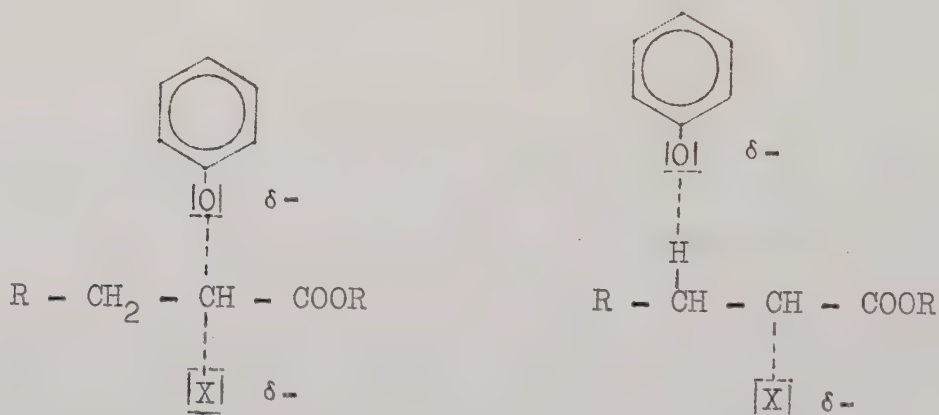
T = -5°C

Conditions (% en volume)	Vitesses initiales. 10^6 mole litre ⁻¹ sec. ⁻¹	Ordres globaux
40 % DMF 60 % Dioxanne.	33,1	1,9
50 % DMF 50 % Dioxanne.	93	2,1
60 % DMF 40 % Dioxanne.	146	2,1
75 % DMF 25 % Dioxanne.	442	2,3

De cette étude, nous pensons pouvoir tirer quelques conclusions sur les données cinétiques et thermodynamiques de nos réactions

a) En présence de solvant polaire, le rapport :
substitution/élimination, croît

L'emploi d'un tel solvant favorise donc plus la stabilité de l'état de transition d'une réaction de substitution que celle de l'état de transition d'une réaction d'élimination :



Etat de transition
de substitution

Etat de transition
d'élimination

b) Influence sur la vitesse.

En présence de solvants polaires les vitesses sont très élevées. Elles s'accroissent régulièrement lorsque les possibilités de liaisons hydrogène de l'agent nucléophile avec le solvant, décroissent, (56) (57) (59) (60). Mais ces liaisons du solvant avec l'état initial ne **représentent** qu'un type de forces de solvation. (Voir tableau IX).

Lorsque, en l'absence de molécules capables de donner des liaisons hydrogène, on augmente de 10 % la concentration en DMF, la vitesse de substitution est encore multipliée par deux. La solvation doit alors s'exercer sur l'état de transition, modifiant l'équilibre de la réaction de formation du complexe activé :



c) Influence sur l'énergie d'activation.

Dans les conditions opératoires III, les énergies d'activation sont environ 1,5 fois plus faibles que dans les conditions I et II. Nous ne pensons pas que le facteur déterminant soit la polarité du solvant mais plutôt sa capacité de donner des liaisons hydrogène avec l'agent nucléophile. Dans notre étude, si nous avions pu employer un solvant non polaire et aprotique en milieu homogène, comme le benzène, nous aurions dû retrouver des E_a voisines de 10 Kcals mole⁻¹.

Signalons que dans l'action de la ω -bromacétophénone sur l'aniline, COX (60) a trouvé :

Solvants	K (27,8°C)	E_a
Benzène.	0,0006	8,08
Alcool Ethylique	0,029	14,29
Acétone.	0,139	11,08

Dans le benzène (non polaire) la vitesse de substitution est très faible, mais il n'y a pas de possibilités de liaisons hydrogène, donc E_a est faible.

Dans l'alcool (un peu polaire) la vitesse de substitution est multipliée par 30, mais il y a des possibilités de liaisons hydrogène, donc E_a est élevée.

d) Influence sur l'entropie d'activation.

Les entropies d'activation dans les conditions III (milieu aprotonique) sont plus négatives qu'en présence de solvant protonique. Cette remarque semble confirmer l'hypothèse des liaisons hydrogène entre l'alcool et l'agent nucléophile. En effet, l'entropie de l'ion phénate doit être inférieure dans l'alcool puisque cet ion présente une certaine organisation initiale avec les molécules d'alcool par liaisons hydrogène.

2 - NATURE de l'ATOME à SUBSTITUER.

Les dérivés chlorés et bromés ne se classent pas dans le même ordre pour les échanges d'iode.

Réactivités des α -chlorodiester :

Chlorosuccinate > chloroglutarate > chloropimélate > chloradipate.

Réactivités des α -bromodiester :

Bromoglutarate > bromosuccinate > bromadipate > bromopimélate.

Pour les dérivés chlorés le classement est normal, la réactivité des premiers termes varie dans l'ordre logique de croissance des masses moléculaires. On constate bien une inversion pour les chloradipate et pimélate, mais, en valeur absolue, la différence est faible.

Pour les dérivés bromés, la plus grande réactivité du bromoglutarate vis-à-vis du bromosuccinate est beaucoup plus surprenante. Cependant, des résultats analogues de variation du rapport : $k \text{ R-Br} / k \text{ R-Cl}$ en fonction de R, ont été signalés.

MELLENDEZ et PREVOST (61) dans une étude de la réactivité des divers halogénures de méthyle et d'éthyle signalent que l'augmentation de vitesse, due au remplacement du chlore par l'iode, est environ quatre fois plus grande pour les composés éthyliques que pour les composés méthyliques. Ils n'attribuent pas cette action secondaire de l'halogène comme BROWN et STERN (62) à la tension stérique qu'il crée au sein de la molécule, mais pensent que c'est la polarité intrinsèque de la molécule qui intervient. Il s'agit donc finalement d'un problème de distributions de charges, donc de moments dipolaires.

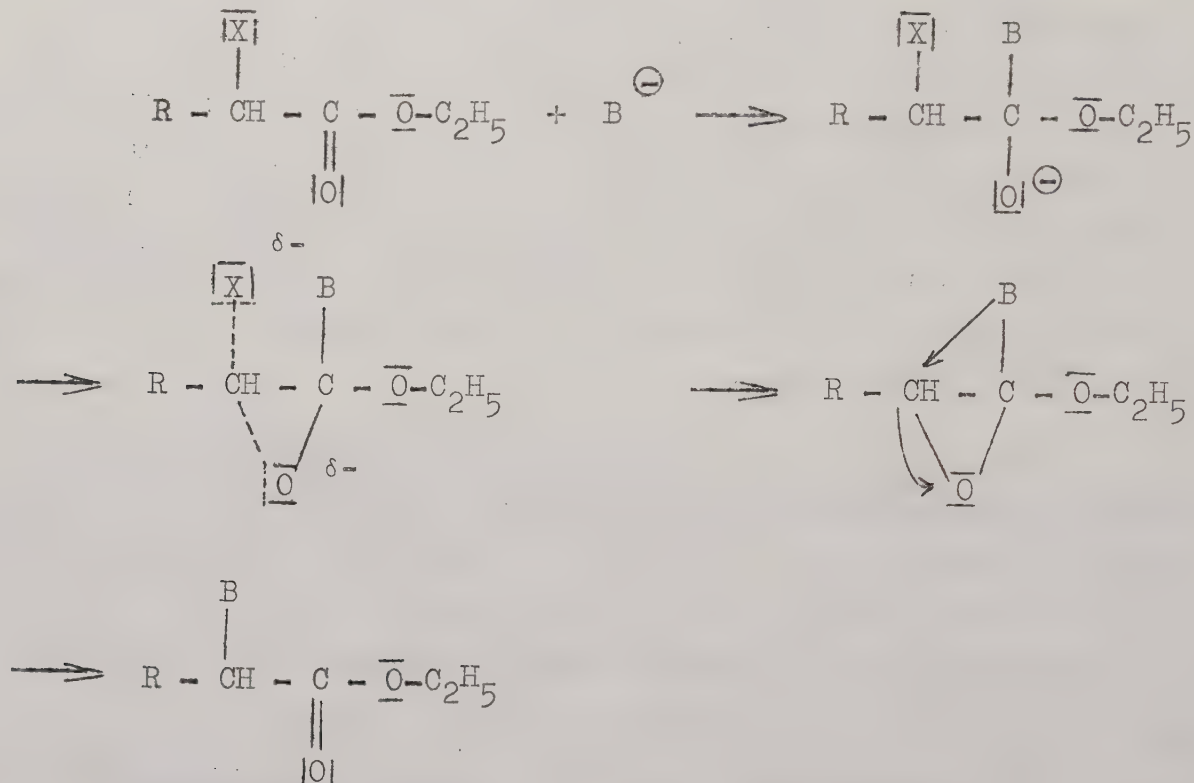
Nous avons trouvé en effet que le bromoglutarate possède un moment dipolaire bien supérieur au bromosuccinate, alors que, pour les mêmes dérivés chlorés, la différence est moins nette. Si l'on fait le rapport des polarisations totales : P, prises par ces composés dans le benzène à 25°, on trouve :

$\frac{P \text{ bromoglutarate}}{P \text{ bromosuccinate}}$	$\neq 1,25$	$\frac{P \text{ chloroglutarate}}{P \text{ chlorosuccinate}}$	$\neq 0,95$
---	-------------	---	-------------

Il semble donc bien y avoir corrélation entre polarisabilité et réactivité, malheureusement, une théorie quantitative simple ne semble pas élaborable à partir de nos mesures.

Par suite de la grande différence de réactivité d'un bromure par rapport à son chlorure correspondant, nous envisagerons comme peu probable la substitution nucléophile de l'halogène d'un α -haloester, comme le résultat d'une substitution primaire sur

le carbonyle, suivie d'une substitution secondaire intramoléculaire suivant le schéma :

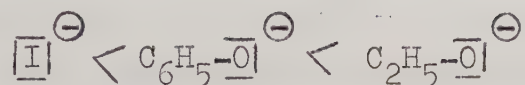


On conçoit mal, alors, qu'une substitution nucléophile du carbonyle, suivie par une substitution intramoléculaire rapide de l'halogène (puisque les produits intermédiaires envisagés sont instables) fasse intervenir, directement, et d'une manière aussi explicite, la nature de la liaison C - X ; les bromoesters étant 200 fois plus réactifs que leurs homologues chlorés. Il faut admettre que la rupture de la liaison C - X est une étape cinétiquement importante.

3 - NATURE de l'AGENT NUCLEOPHILE.

L'emploi d'agents nucléophiles basiques forts provoque des déshydrohalogénations importantes. L'importance de ces réactions

croît dans l'ordre :



Dans les conditions opératoires II, la phénoxylation s'effectue dans un milieu réactionnel où le rapport :

Concentration alcool/Concentration phénol, est très élevé.

Nous avons alors mis en évidence une substitution parasite : l'éthoxylation.

Sachant que les agents nucléophiles peuvent être les ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overline{\text{O}}]^{\ominus}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{-}\overline{\text{O}}]^{\ominus}$, si l'on fait le calcul de leurs concentrations apparentes à partir des pK de l'alcool et du phénol, ce résultat peut paraître surprenant. Mais il faut remarquer que ces calculs sont basés, entre autres, sur l'hypothèse de la totale dissociation du phénate de sodium dans l'alcool. (Des mesures conductimétriques nous ont montré que cette hypothèse n'était qu'une approximation).

Enfin, si les ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overline{\text{O}}]^{\ominus}$ sont fortement solvatés par liaison hydrogène avec l'alcool :



l'agent nucléophile doit être l'ensemble précédent et non les ions phénate.

A l'appui de cette hypothèse, signalons certains travaux :

L'alcoylation du phénate de sodium (63) par des halogénures d'allyle et de benzyne conduit exclusivement aux dérivés O-alcoylés dans certains solvants comme le dioxanne, T.H.F., etc.. Dans

d'autres solvants pouvant donner des liaisons hydrogène très efficaces comme l'eau, le phénol et les alcools fluorés, il y a alors compétition entre O-alcoylation et C-alcoylation. L'ion $C_6H_5-\overline{O}I^-$ est très fortement solvato et sa réactivité vis-à-vis du déplacement nucléophile masquée.

Dans une étude spectrophotométrique récente des phénates alcalins dans divers milieux composés de dioxanne hydraté, GARST et RICHARDS (64) attribuent le déplacement des bandes d'absorption à une compétition des effets de solvatation des cations et des anions - liaisons hydrogène - sur les spectres des agrégats ioniques.

Remarque.-

Nous rappelons que les α -éthoxydiesters obtenus ne proviennent pas d'une alcoolyse ultérieure du dérivé α -phénoxylié par l'alcool. Nous avons effectué diverses vérifications expérimentales, soit en présence d'alcool pur sans phénate, soit en présence du mélange alcool phénate. Même après des temps de contact importants dépassant largement ceux des essais cinétiques, nous n'avons pas détecté, par chromatographie en phase gazeuse, les dérivés éthoxylés correspondants.

4 - INFLUENCE du GROUPEMENT ALCOYLE R en α de la FONCTION HALOGENE.

La déshydrohalogénéation totale du bromosuccinate s'explique bien par un mécanisme de β élimination E_2 . Les hydrogènes du groupement méthylène sont en α de la seconde fonction ester, donc très mobiles.

Pour l' α -bromoglutarate, on doit avoir essentiellement une γ élimination, et la disposition géométrique de la molécule, envisagée à la suite des mesures de moments dipolaires, doit favoriser la formation du cycle.

Enfin, si les mécanismes d'élimination sont bien ceux dont nous venons de parler, le β -bromoglutarate doit donner à fortiori une élimination totale, parce qu'il a deux possibilités d'attaque de protons en β et parce que l'halogène - qui est le centre de réactivité de la substitution - est environ 50 fois moins réactif que dans l' α .

Expérimentalement, le β -bromoglutarate donne bien essentiellement du trans-glutaconate (vérification par R.M.N.) et une faible quantité (15 % environ) d'un produit non identifié qui n'est ni du cis-glutaconate, ni de l'itaconate ni du mésaconate, ni du citraconate.

L'influence du changement de solvant semble se manifester suivant une loi alternative en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne.

Les inversions des séquences de vitesses des bromadipate et pimélate dans les conditions opératoires I, II puis III semblent être un résultat, directement visible sur les tableaux de chiffres, d'un phénomène plus général.

La vitesse initiale, par exemple, du bromoglutarate : condition I (65°C), doit être multipliée par un facteur $k = 1,88$ pour obtenir la vitesse initiale du bromoglutarate : condition III (0°C).

Les mêmes comparaisons donnent :

Bromadipate : $k = 1,72$

Bromopimélate : $k = 2,49$

Vitesses initiales : 10^6

Conditions	I. 50°C	I. 65°C	II. 50°C	III. 0°	k I. 50° → III. 0°	k I. 65° → III. 0°
Bromoglutarate	117	431	19,6	812	6,95	1,88
Bromadipate	47	170	1,97	292	6,20	1,72
Bromopimélate	35,8	128	1,58	319	8,9	2,49

L'effet accélérateur d'un solvant protonique polaire serait supérieur pour des chaînes à nombre impair d'atomes de carbone. Ce résultat n'est pas étonnant sachant que cet effet dépend, entre autres, de la solvatation qui est en relation étroite avec la structure géométrique des molécules.

Enfin, pour tous les diesters α -halogénés, les entropies d'activation sont négatives. Le complexe activé possède donc une entropie inférieure à celle des réactifs. C'est le cas général des réactions bimoléculaires ; le complexe étant formé de deux molécules isolées qui se regroupent, il y a perte de degrés de liberté d'où : un stade supérieur d'organisation.

Les valeurs élevées de $\Delta S^\ddagger$ pour les bromoglutarate et propionate d'éthyle dans les conditions II sont dues essentiellement aux valeurs élevées des termes énergies d'activation.

C O N C L U S I O N

Dans cette deuxième partie de notre travail, nous avons entrepris l'étude de la substitution nucléophile de l'halogène d'une série d' α -halodiesters.

Nous avons mis en évidence un certain nombre de points:

1°) Les α -halodiesters réagissent suivant un mécanisme biparticulaire.

2°) Le point d'attaque de l'agent nucléophile doit être le carbone porteur de l'halogène.

3°) En présence d'agents nucléophiles fortement basiques, des réactions secondaires de déshydrohalogénéation conduisent, soit à des dérivés éthyléniques, soit à des dérivés cycliques.

4°) L'emploi de solvants polaires favorise les réactions de substitution par rapport à celles d'élimination. La substitution peut alors devenir quantitative à température ambiante.

5°) En présence de solvants protoniques, des associations moléculaires du solvant avec l'agent nucléophile se créent.

6°) On a alors apparition de réactions de substitution secondaires et les énergies d'activation sont très élevées. L'emploi de tels solvants est donc déconseillé pour ces réactions.

7°) Le bromoglutarate est plus réactif vis-à-vis de l'iode de potassium que son homologue immédiatement inférieur : le bromosuccinate.

8°) Les fonctions thermodynamiques des réactions de ce même bromoglutarate présentent des anomalies, en particulier l'entropie et l'énergie d'activation sont plus élevées.

9°) Ces anomalies semblent liées à une grande polarisabilité de la molécule.

TROISIEME PARTIE

ETUDE POLAROGRAPHIQUE

I - GENERALITES - HISTORIQUE.

Plusieurs auteurs ont essayé de relier directement l'aptitude à la réduction polarographique d'halogénures aliphatiques aux réactivités, lors de substitutions nucléophiles.

LAMBERT et KOBAYASHI (65) sur une série d'halogénures d'alcoyles primaires du type $R - CH_2 - Br$, dans laquelle le groupement alcoyle R est de plus en plus encombré, trouvent que les potentiels de réduction sont en accord, au moins quantitativement, avec les vitesses de substitutions nucléophiles.

Cependant, pour KIRRMANN, SAITO et FEDERLIN (66), il ne faut pas confondre réactivités vis-à-vis des substitutions nucléophiles et facilités de réductions polarographiques. En effet, dans le premier cas, il s'agit de réactions avec ruptures hétérolytiques des liaisons $C - X$, alors que dans le cas de la polarographie il doit s'agir de ruptures homolytiques.

La polarographie classera donc les différents radicaux liés à l'halogène d'une façon qui peut éventuellement s'opposer à celle que donne la substitution.

Les acides α et β -bromopropioniques fournissent un exemple des différences de réactivité suivant la méthode d'investigation (67) (68). L'acide β -bromopropionique s'hydrolyse plus vite que l' α ; alors qu'en polarographie, l' α est plus facilement réductible que le β .

Malgré la restriction précédente la polarographie complètera bien notre étude cinétique. De plus, l'électro-réduction peut présenter d'intéressantes applications analytiques. Il n'est pas nécessaire de minéraliser les substances pour en effectuer les dosages car les intensités des courants de diffusion se sont révélées remarquablement proportionnelles aux concentrations

Nous allons donner un résumé des travaux polarographiques effectués sur les dérivés halogénés organiques α -substitués.

Les aldéhydes α -halogénés.

KIRRMANN et FEDERLIN (69) mettent en évidence la nature cinétique de la vague de réduction de l'halogène du brométhanal ; en effet, seule la forme aldéhydique déshydratée est réductible. C'est donc la vitesse de déshydratation de l'hydrate stable qui détermine la valeur du courant de diffusion. Ces travaux sont repris par KIRRMANN (71), FEDERLIN (70) (72), ELVING et LEONE (73). L'influence du pH sur les potentiels de demi-vague est étudiée en détail.

Enfin, l'importance de la double liaison $>C = \overline{O}$ en α de l'halogène est mise en évidence (72).

Un aldéhyde α -bromé est réductible à des potentiels voisins de -0,2 V/E.C.S., -0,3 V/E.C.S., alors que l'acétal correspondant ne l'est pas dans ce domaine. Mais si l'on travaille en milieu neutre tamponné, la vague de réduction de la fonction halogène de l'acétal α -halogéné réapparaît vers -1,9 à -2,0 V/E.C.S. : valeur peu différente de celle trouvée pour les simples halogénures non substitués, correspondants.

Les acides α -halogénés.

SAITO (74) (75) (76), détermine l'influence du pH sur la réduction des acides α -bromopropionique et acétique. La courbe $E_{1/2}$ en fonction du pH a la forme d'un S. Les variations maximales de $E_{1/2}$ se situent vers des valeurs de pH variant de 3 à 6. En milieu nettement acide et basique, les variations sont faibles. En milieu tamponné très dilué cet auteur met en évidence

deux vagues polarographiques : celle, vers les potentiels moins négatifs, correspondant à l'anion halocarboxylate, la deuxième, à la forme non dissociée.

ELVING et ses collaborateurs (77) étudient des acides poly-halogénés. Enfin, ROSENTHAL et ELVING (78) démontrent que l'acide méso- α - α' -dibromosuccinique est réduit en une seule étape en acide fumarique, ce dernier étant lui-même à son tour réduit en acide succinique en donnant une deuxième vague vers les potentiels plus négatifs.

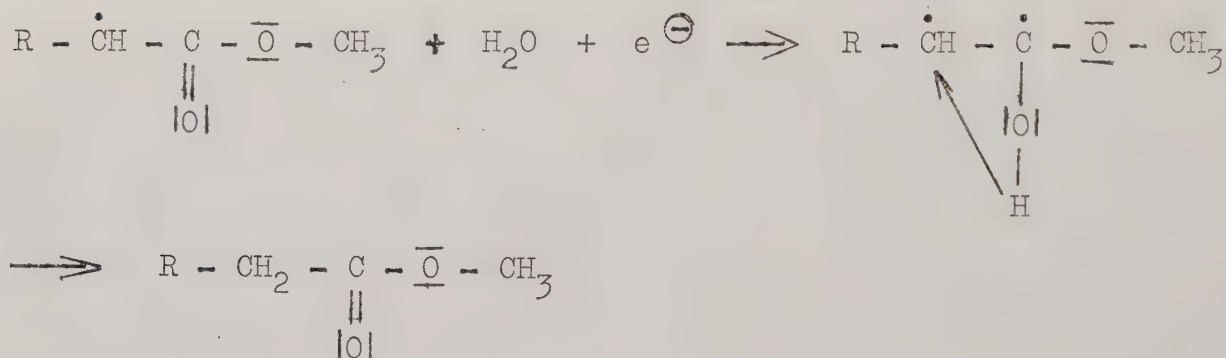
Les esters α -halogénés.

ELVING et CHING-SIANG-TANG (79) en étudiant les esters chloracétiques trouvent que les potentiels de demi-vague, contrairement à ceux des acides, sont indépendants du pH; malheureusement leur étude ne porte que sur le domaine de pH compris entre 6,8 et 10,4. En effet si le pH est inférieur à 6,8, la réduction des protons masque celle de l'halogène des esters ; et si le pH est supérieur à 10,4, les esters sont alors hydrolysés.

La vague de réduction de l'halogène des acides et des esters α -halogénés n.alcanoïques est une vague de diffusion (80). Les esters sont légèrement plus réductibles que les acides correspondants.

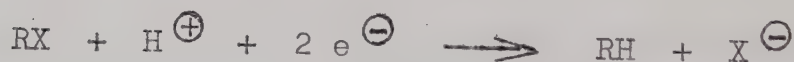
FEDERLIN, MEZIOU et PIEKARSKY (81) (82) (83) signalent que la facilité de réduction croît avec l'allongement de la chaîne de l'ester. Ils admettent que l'effet inducteur du radical alcoyle linéaire augmente encore, lorsque le nombre d'atomes de carbone devient supérieur à 3. Ils justifient leur hypothèse par des valeurs comparatives de moments dipolaires ; sur les esters, l'intervention du 2ème électron étant facilitée par le pouvoir inducteur d'un radical R qui confère alors une polarité accrue

au groupement carboxylate, facilitant ainsi la capture du proton et de ce deuxième électron.



Quelques règles générales peuvent donc être établies concernant la réduction de l'halogène de dérivés halogénés organiques.

- La réduction fait intervenir deux électrons par molécule.
- On peut représenter la réaction globale par le schéma :



- On observe en général une seule vague de réduction.
- La facilité de réduction croît dans le sens :

chlorure < bromure < iodure

- La facilité de réduction croît lorsque le nombre d'atomes d'halogène porté par un carbone augmente.
- La facilité de réduction croît avec la classe de l'halogénure.

- L'électroréduction d'un halogène est facilitée par la présence d'un oxygène sur une fonction en α . Les effets décroissent dans l'ordre suivant :



II - PARTIE EXPERIMENTALE.

α -halodiesters.

Les produits employés sont ceux utilisés dans la deuxième partie de notre travail. Un soin particulier est apporté à l'élimination de traces d'acide libre (distillation et conservation à l'abri de la lumière); sans ces précautions, de faibles quantités d'acide chlorhydrique libre provoquent l'apparition d'une vague parasite importante (les protons $\text{H}^{\oplus}$ possédant un coefficient de diffusion élevé).

Solvants et réactifs.

L'alcool absolu du commerce et l'eau distillée présentent l'intérêt, en proportions convenables, de solubiliser les électrolytes support et les produits électroréductibles, et de ne pas nécessiter une purification spéciale. Ils ne contiennent pas d'impuretés facilement réductibles.

Le chlorure de tétrabutylammonium est préparé par neutralisation d'hydroxyde de tétrabutylammonium.

Cellules.

Les mesures préliminaires sont effectuées dans une cellule MECI en H ; les réductions à potentiel contrôlé dans une cellule à nappe de mercure cathodique (fig.p.92) avec une paroi poreuse en porcelaine "HALDENWANGER" du type: "masse à structure fine". T.Z. (hauteur 150 mm - diamètre extérieur 50 mm).

Polarographe.

Nous utilisons un polarographe A.O.I.P. pour les déterminations des potentiels de travail et les mesures préliminaires.

Les courbes polarographiques sont enregistrées sur polarographe SOLEA équipé d'un potentiostat P.R.T. 500 L.C. à trois électrodes :

- une électrode indicatrice à gouttes de mercure,
- une électrode auxiliaire de platine,
- une électrode de référence au calomel saturé.

Potentiostat.

Pour les études coulométriques nous stabilisons le potentiel à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL A.S.A. 100 . 1 . B.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Toutes les valeurs de potentiels de demi-vague sont données en volts par rapport à l'électrode au calomel saturé (V/E.C.S.).

A -- α -BROMODIESTERS

1) Mise en évidence d'une pré vague d'absorption en milieu non tamponné.

Une recherche préliminaire des conditions opératoires optimales, nous a permis de déceler une pré vague d'absorption quelques centaines de mV. avant la vague normale de diffusion, dans le cas de milieux neutres non tamponnés. Cette pré vague disparaît en milieu acide.

Conditions opératoires de l'étude de la pré vague.

Halogénure	: 10^{-3} mole l. ⁻¹
Electrolyte support	: LiCl 10^{-1} mole l. ⁻¹
Gélatine	: 0,02 %
Eau-alcool	: (20 % en volume d'alcool)

Trois études nous permettent d'affirmer qu'il s'agit bien d'une pré vague d'absorption.

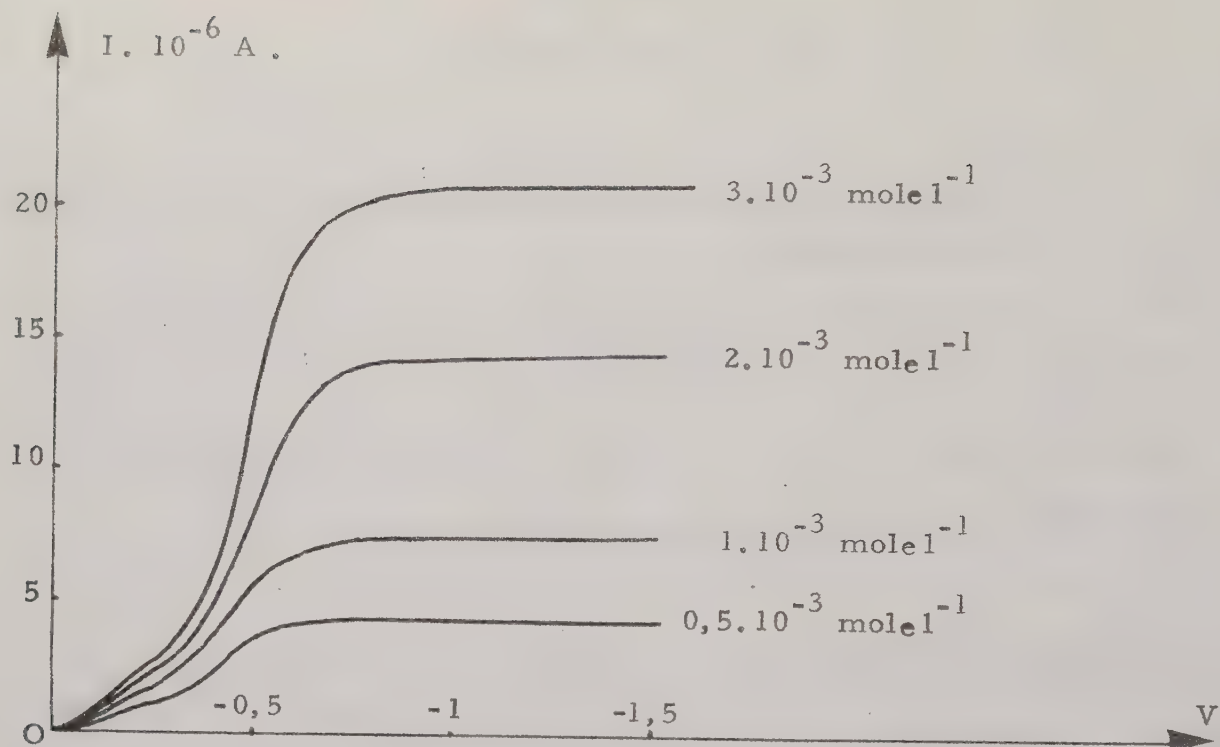
α) Etude des variations des hauteurs respectives de vagues et pré vagues en fonction de la concentration en diesters.

Nous donnons l'allure générale des courbes pour l' α -bromoglutarate d'éthyle. Courbe I - tableau I.

La hauteur de la pré vague varie peu avec la concentration en diester. (Courbe II), alors que la hauteur de la somme : vague plus pré vague est proportionnelle à la concentration.

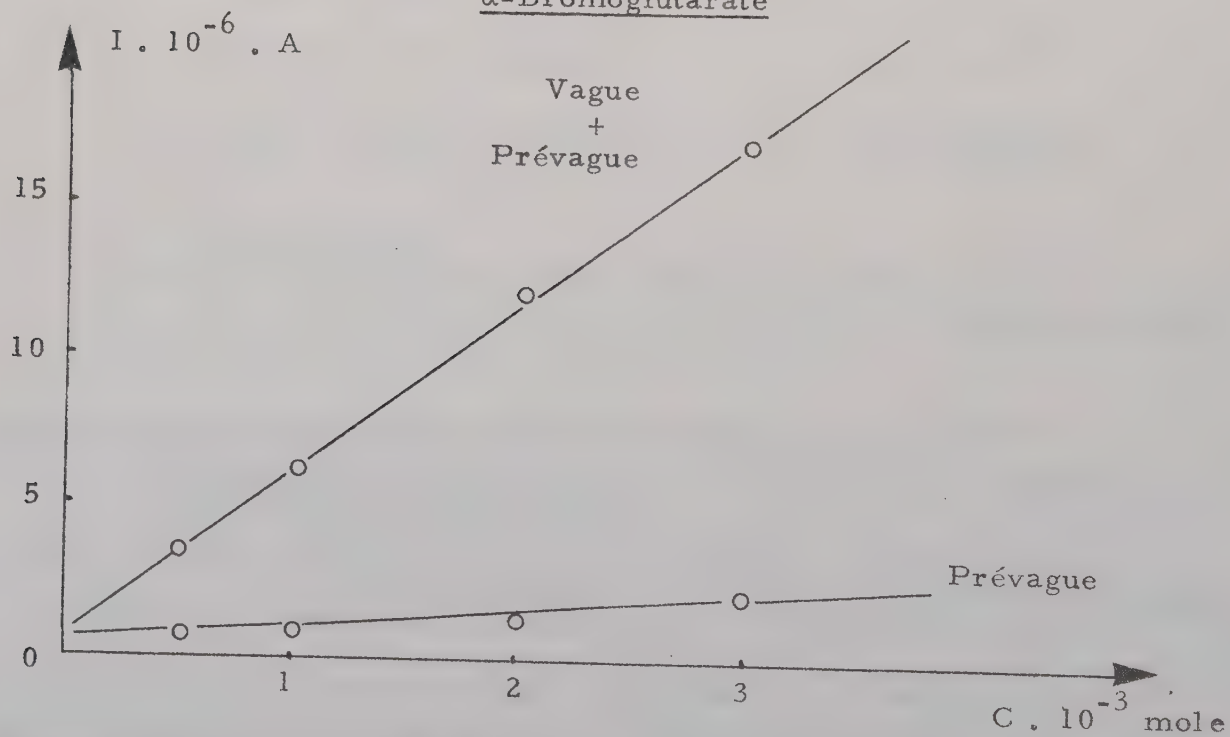
Les courbes ne passent pas par l'origine, par suite du faible courant résiduel

α -Bromoglutarate



Courbe I - Courbes intensité - Potentiel

α -Bromoglutarate



Courbe II - Hauteur de vagues et prévagues en fonction de la concentration

T A B L E A U - I

Concentrations en α -bromoglutarate.	Intensités du courant de la prévague (Potentiel de mesure: - 0,25V)	Intensités des courants de la vague + de la prévague (Potentiel de mesure: -1,0V)
$0,5 \cdot 10^{-3}$ mole l. ⁻¹	$0,913 \cdot 10^{-6}$ A	$3,56 \cdot 10^{-6}$ A
$1 \cdot 10^{-3}$	$1,385 \cdot 10^{-6}$	$6,26 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$12,05 \cdot 10^{-6}$
$3 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-6}$	$17,2 \cdot 10^{-6}$

β) Etude des courbes : Intensité en fonction de la pression de mercure.

KOLTHOFF et LINGANE dans leur ouvrage : "Polarography" (84) signalent que dans le cas d'une prévague d'absorption, l'intensité I_a du courant devrait être proportionnelle à la hauteur de mercure h , et dans le cas d'une vague normale de diffusion, I_D devrait être proportionnelle à $\sqrt{h}$.

En fait, si l'on trace les droites :

$$\log I = f(\log h)$$

les valeurs expérimentales des pentes sont souvent inférieures aux valeurs théoriques : 1 et 0,5.

Nous donnons les résultats généraux pour l' α -bromadipate d'éthyle (tableau II).

T A B L E A U - II

h. cm Hg	log h	$I_a \cdot 10^6 \Lambda$	$\log I_a + 6$	$I_D \cdot 10^6 \Lambda$	$\log I_D + 6$
35	1,54	2,2	0,34	17,5	1,24
45	1,65	2,6	0,41	19,3	1,28
55	1,74	2,8	0,45	21,2	1,33
60	1,78	3,1	0,50	23,5	1,37
70	1,85	3,4	0,53	25,3	1,40
82,5	1,92	3,9	0,59	27,0	1,43

La transformée logarithmique de la première vague a pour pente: 0,7 et celle de la deuxième vague: 0,5. La première vague est donc d'absorption et la deuxième de diffusion.

v) Etude des déplacements de $E_{1/2}$ en fonction de la température.

Lorsque la température croît les $E_{1/2}$ de la pré-vague se déplacent vers les potentiels plus négatifs, alors que les $E_{1/2}$ de la vague normale se déplacent vers les potentiels moins négatifs.

Nous donnons les résultats pour l' α -bromadipate (tableau III).

T A B L E A U - III

Température ° C	20	30	40	50	60	70	74
E 1/2 diffusion	-0,475	-0,460	-0,450	-0,445	-0,440	-0,435	-0,42
E 1/2absorption	-0,130	-0,140	-0,145	-0,148	-0,150	-0,155	-0,160

BRDICKA et KNOBLOCH (85) dans une étude sur la réduction de la riboflavine remarquent le même phénomène. Ils pensent que la forme réduite du composé doit s'absorber à la surface de la goutte de mercure avec mise en jeu d'une énergie correspondant à l'énergie d'absorption. Cette énergie est mesurable, elle correspond à la différence entre E_a 1/2 et E_D 1/2. Lorsque la température croît, l'énergie d'absorption décroît donc E_a 1/2 tend vers E_D 1/2.

2) ETUDE de la REDUCTION POLAROGRAPHIQUE en FONCTION du pH.

Il est généralement admis que le potentiel de demi-vague des halogénures organiques ne varie pas en fonction du pH (79) (86) (87) ; mais les domaines explorés sont limités, soit en milieu acide, pour les produits difficilement réductibles, par la vague de réduction des protons, soit en milieu basique, par l'hydrolyse des halogénures.

La facilité de réduction de nos α -bromodiesters nous a permis d'explorer le domaine acide de pH compris entre 1 et 7.

Tous les milieux utilisés ont même force ionique:

$$= 1/2 \sum_i z_i^2 c_i = 5 \cdot 10^{-2}$$

Les résultats pour l' α -bromoglutarate d'éthyle sont résumés dans le tableau IV et la courbe III.

Le déplacement des potentiels de demi-vague est maximal dans le domaine 3-5. Dans ce domaine, il doit y avoir changement de mécanisme de capture de protons.

si le pH < 3 : les protons doivent être pris essentiellement dans le milieu réactionnel.



si le pH $> 5-6$ les protons doivent être arrachés au solvant.

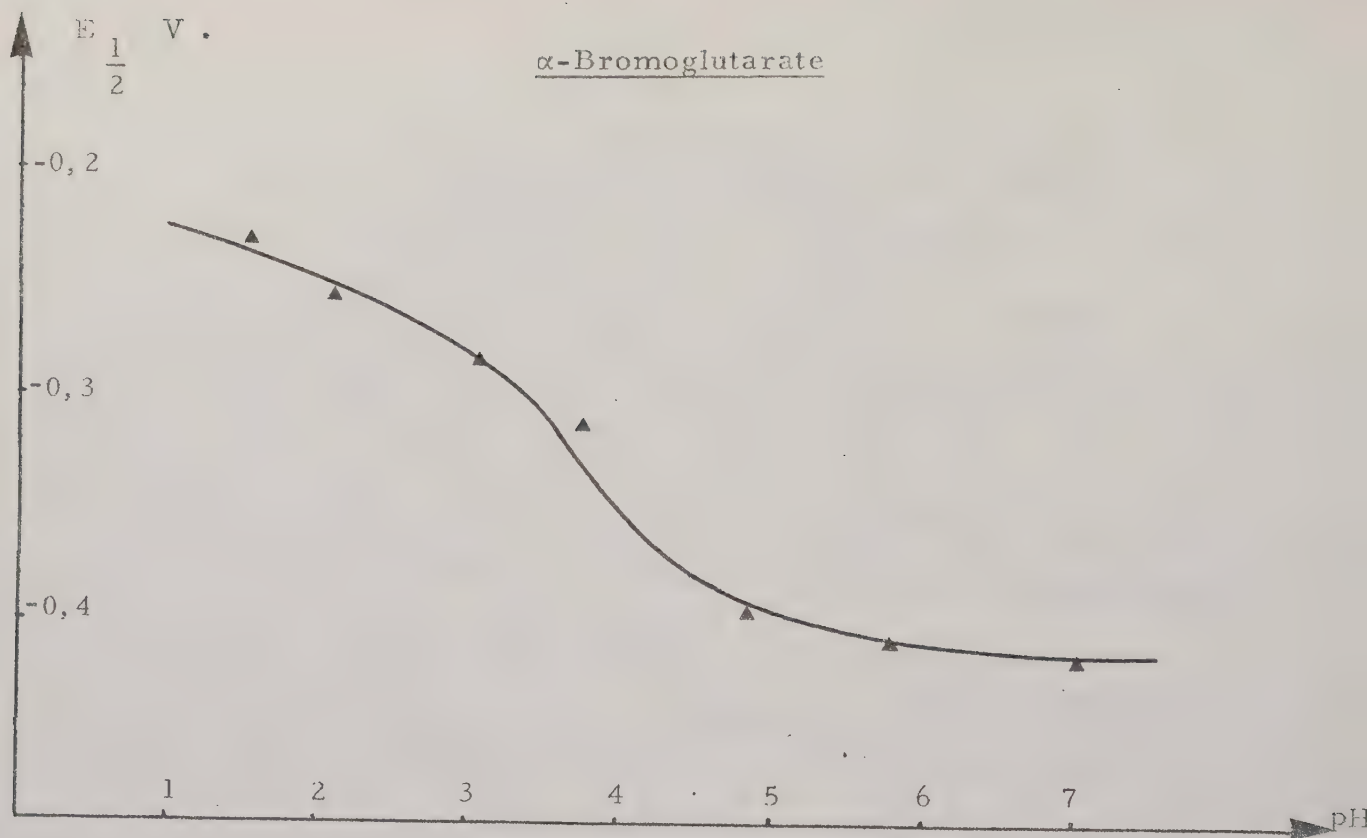
La réduction nécessite ainsi un excès d'énergie



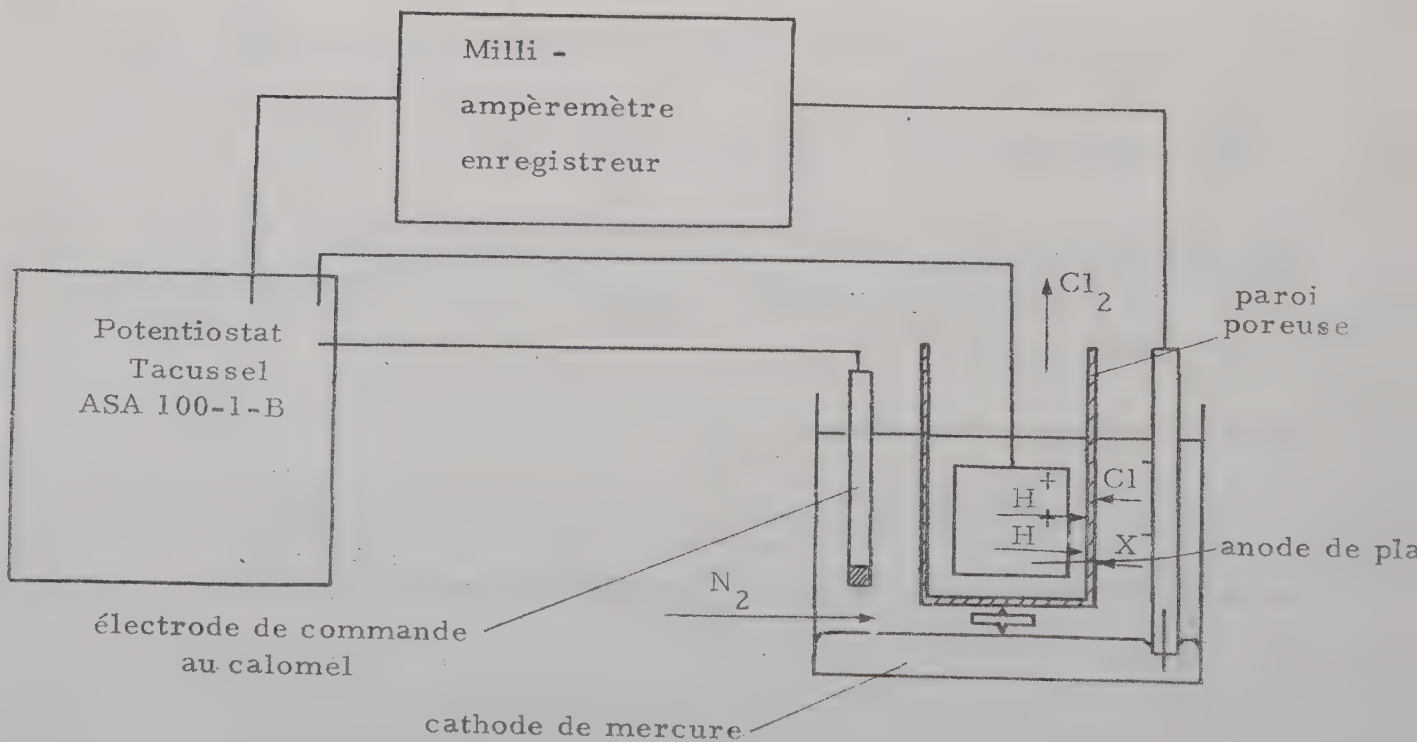
Lorsque, seul, le deuxième mécanisme intervient, la concentration en H^+ n'interfère plus sur les valeurs de E 1/2.

T A B L E A U - IV
α-bromoglutarate d'éthyle

Tampon	Force ionique	pH théorique	pH réel	E _D 1/2 (volts)	Prévague
HCl 5.10 ⁻²	5. 10 ⁻²	1,3	1,55	- 0,230	
CH ₂ Cl COOH 5.10 ⁻¹ CH ₂ Cl COONa 5.10 ⁻²	5. 10 ⁻²	1,9	2,05	- 0,260	
CH ₂ Cl COOH 5.10 ⁻² CH ₂ Cl COONa 5.10 ⁻²	5. 10 ⁻²	2,9	2,88	- 0,280	très faible
CH ₃ COOH 5.10 ⁻¹ CH ₃ COONa 5.10 ⁻²	5. 10 ⁻²	3,74	3,72	- 0,320	faible
CH ₃ COOH 5.10 ⁻² CH ₃ COONa 5.10 ⁻²	5. 10 ⁻²	4,74	4,85	- 0,405	visible
CH ₃ COOH 5.10 ⁻³ CH ₃ COONa 5.10 ⁻²	5. 10 ⁻²	5,74	5,75	- 0,415	visible
LiCl 5.10 ⁻²	5.10 ⁻²	7	7	- 0,425	visible



Courbe III - Potentiel de demi-vague en fonction du pH.



Montage utilisé pour les réductions coulométriques et les études de pH.

Evolution du pH des compartiments anodique et cathodique.

En remplaçant la cathode à gouttes de mercure par une nappe de mercure (fig. p 92) on augmente les intensités polarographiques. La réduction peut alors s'appliquer à des quantités non négligeables de produit et être totale ; il est alors possible d'étudier les variations de pH dans les divers compartiments :

Conditions opératoires :

α -halodiester	:	10^{-2} mole l. ⁻¹
LiCl	:	10^{-1} mole l. ⁻¹
HCl		$0,5 \cdot 10^{-1}$ mole l. ⁻¹
Eau-alcool		40 % en volume

Compartiment anodique :

Le pH doit croître. L'acide chlorhydrique du support fournit $2 \text{ H}^{\oplus}$ qui diffusent rapidement à travers la paroi poreuse, tandis que $2 \text{ Cl}^{\ominus}$ à l'anode de platine fournissent du chlore.

Compartiment cathodique :

Le pH doit décroître malgré la consommation de protons par la réaction globale.



Les deux anions : $\text{Cl}^{\ominus}$ (provenant de HCl), et $\text{X}^{\ominus}$ (provenant de l'halogénure organique) diffusent beaucoup plus lentement vers la paroi poreuse puis à travers cette dernière.

Conclusion :

Par suite des différences de vitesses de migration des anions et des protons, tout doit se passer comme s'il y avait migration de deux protons du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Puis simultanément, disparition d'un proton dans le compartiment cathodique et arrivée des deux protons par migration. Donc globalement le pH doit bien décroître dans ce dernier.

Expérimentalement, pour une disparition de 1,8 proton à l'anode, nous avons constaté l'apparition de 0,8 proton à la cathode. Ces résultats sont en bon accord avec les prévisions.

Remarquons qu'en partant d'une solution à réduire non tamponnée neutre, le pH du compartiment cathodique croît. Il n'y a pas de protons dans le compartiment anodique pour diffuser à travers la paroi poreuse.

3 - VALEURS des POTENTIELS de DEMI-VAGUE.

L'allongement de la chaîne dans le cas des diesters α -halogénés entraîne une augmentation de la difficulté de réduction polarographique pour les deux premiers termes étudiés.

Conditions opératoires :

α -bromodiester	:	10^{-3} mole l. ⁻¹
LiCl	:	10^{-1} mole l. ⁻¹
HCl	:	$0,5 \cdot 10^{-1}$ mole l. ⁻¹
Gélatine	:	0,02 %
Eau-alcool	:	20 %

Pour l' α -bromomalonate d'éthyle, le potentiel de réduction est très voisin du potentiel d'oxydation du mercure en présence d'ions chlorure. Nous avons donc effectué l'étude de ce composé en milieu HCl_4 , LiCl O_4 , dans lequel l'oxydation du mercure ne se produit qu'à des potentiels supérieurs.

Les résultats sont résumés dans le tableau VIII.

4 - COULOMETRIE à POTENTIEL CONTRÔLÉ.

α) Détermination exacte du nombre d'électrons mis en jeu.

Les conditions opératoires sont identiques à celles des déterminations des potentiels de demi-vague mais l'utilisation d'une cathode à nappe de mercure permet la réduction de la totalité du produit mis en oeuvre (soit $3 \cdot 10^{-5}$ mole). Nous utilisons un potentiostat TACUSSEL A.S.A. 100. 1.B et enregistrons les courbes : $i = f(t)$. (Montage page 92).

Nous avons mis en évidence avec précision la participation de deux électrons à la réaction totale. (Nous avons tenu compte de l'existence d'un courant résiduel non négligeable soit en électrolysant au préalable, jusqu'à courant constant, la solution support, soit en retranchant le courant résiduel ainsi déterminé).

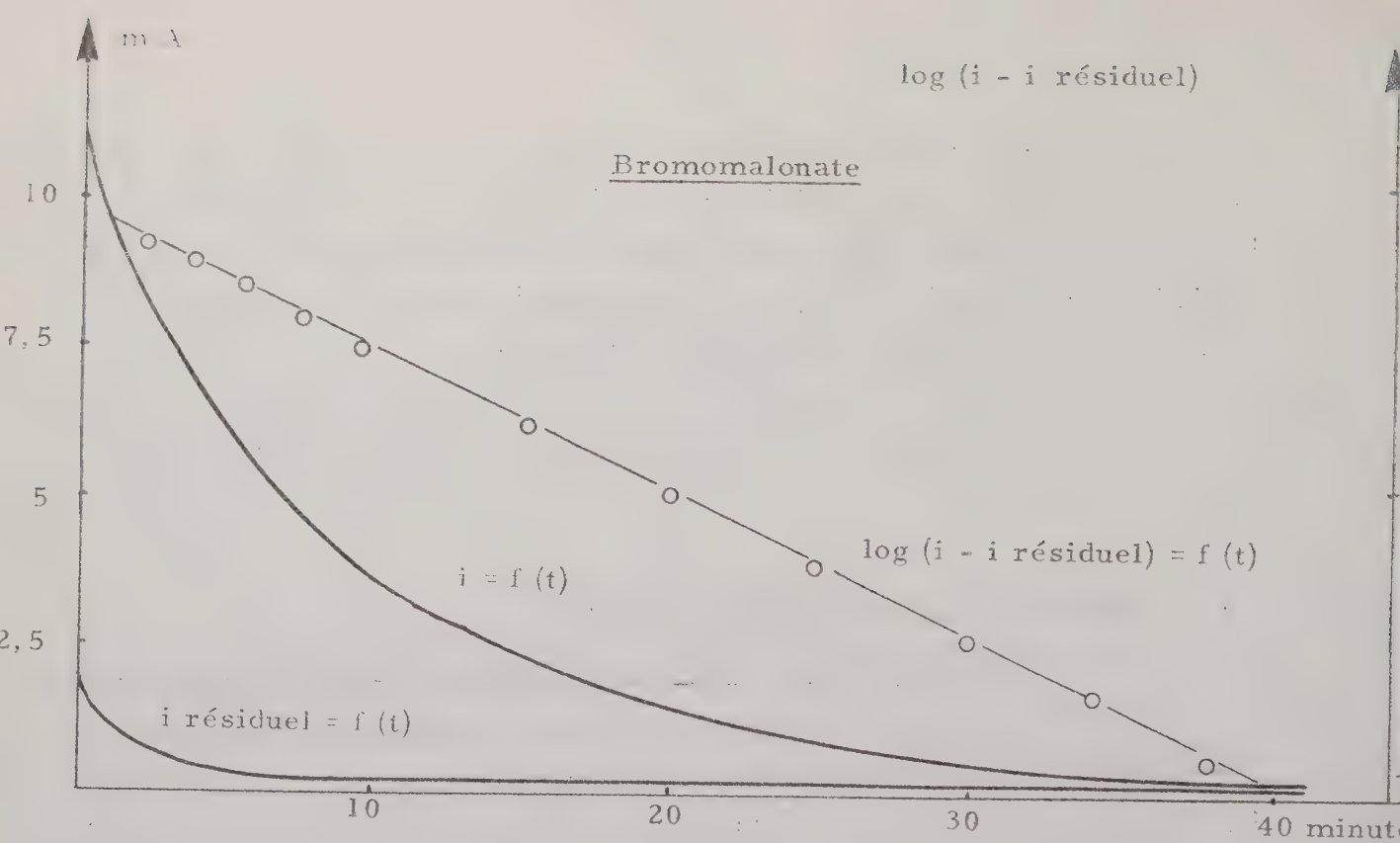
Les courbes : $\log (i - i_{\text{résiduel}}) = f(\text{temps})$ sont des droites

$$\text{L'intégrale : } Q = \int_0^{\infty} i \cdot dt = \frac{i_0 - i_{\text{résiduel}}}{2,3 \cdot A}$$

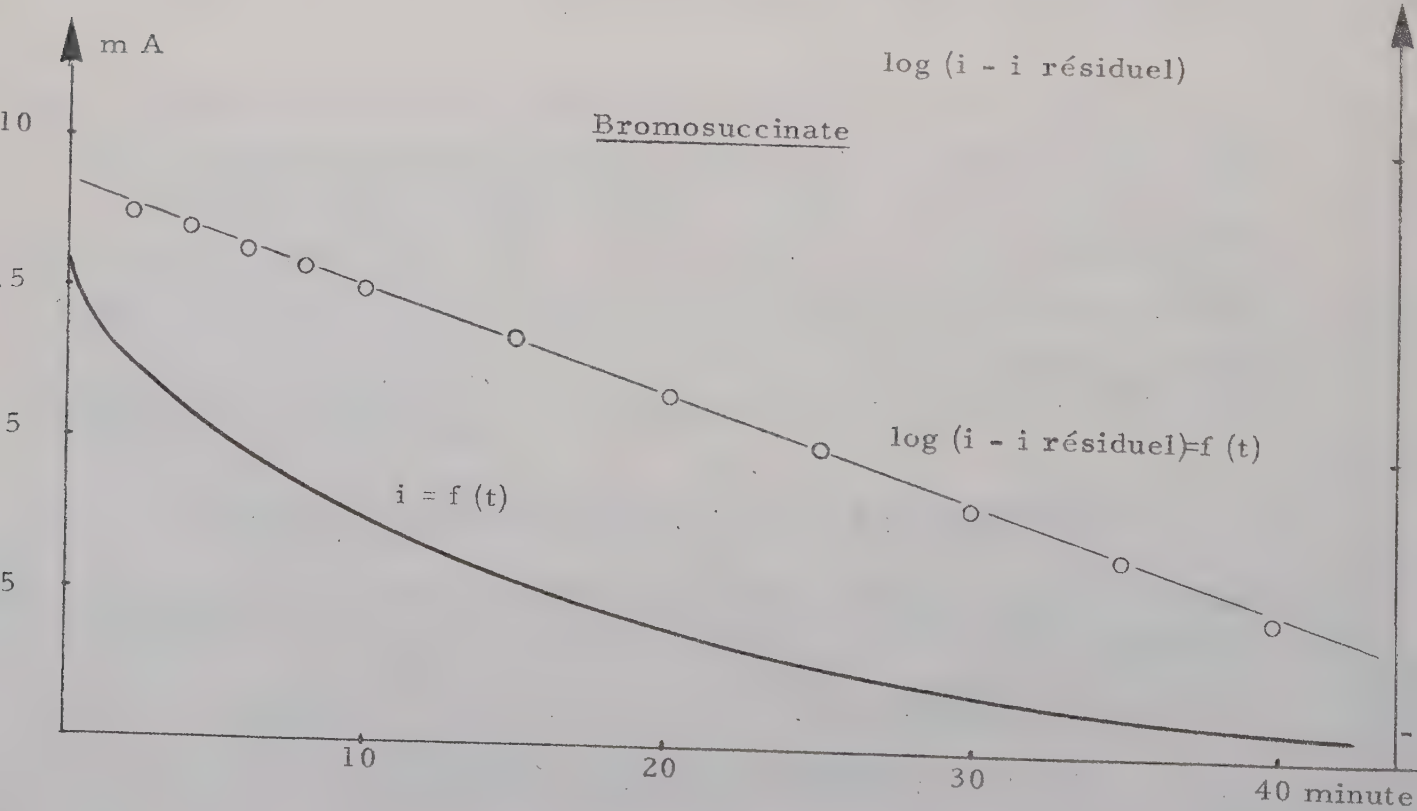
(avec A = pente de la droite) nous donne le nombre de coulombs consommés.

Courbes : IV - V - VI - VII - VIII

Les valeurs sont résumées dans le tableau V.

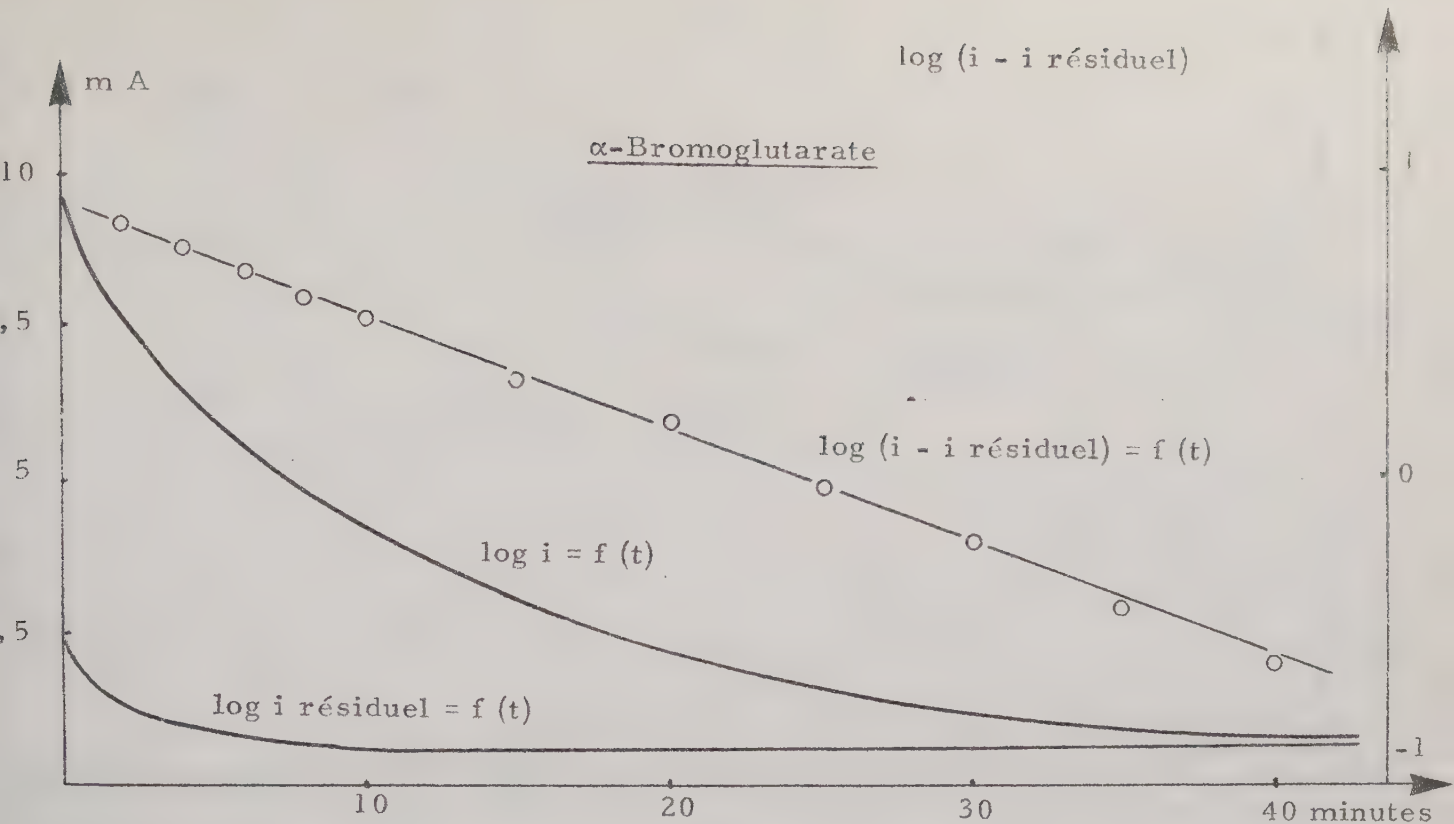


Courbe IV - Coulométrie à potentiel contrôlé.

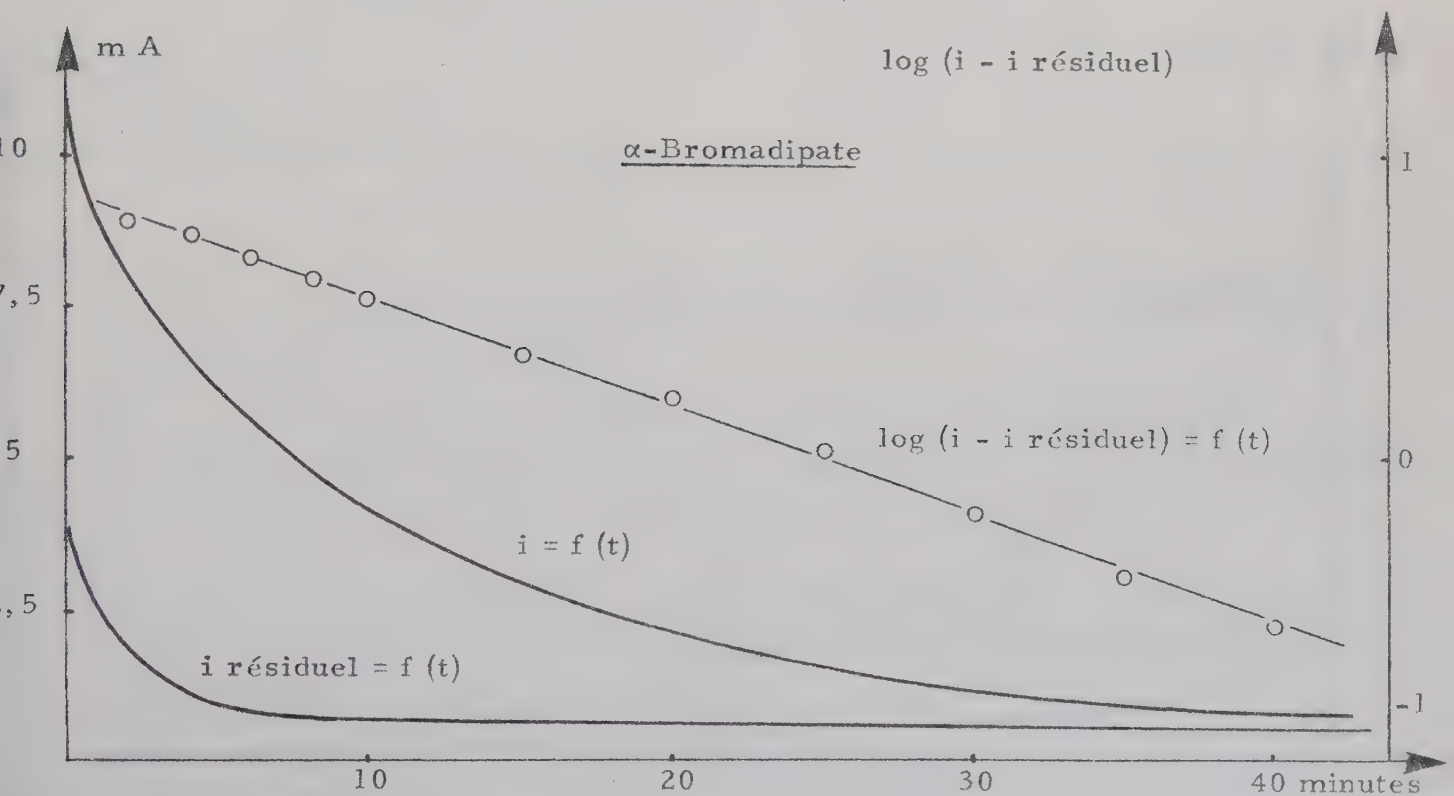


Courbe V - Coulométrie à potentiel contrôlé.

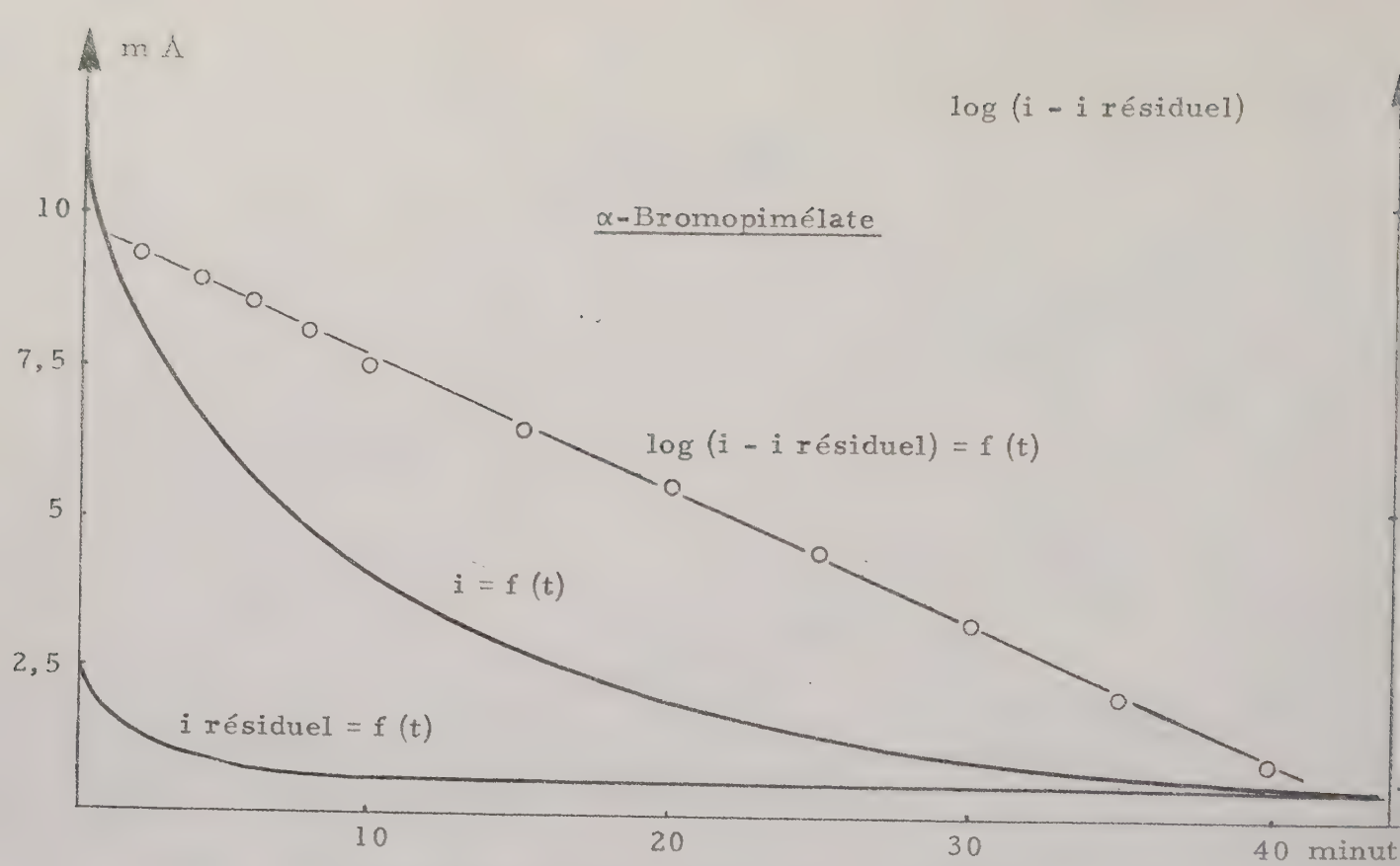
La solution de fond a été au préalable électrolysée jusqu'à i constant.



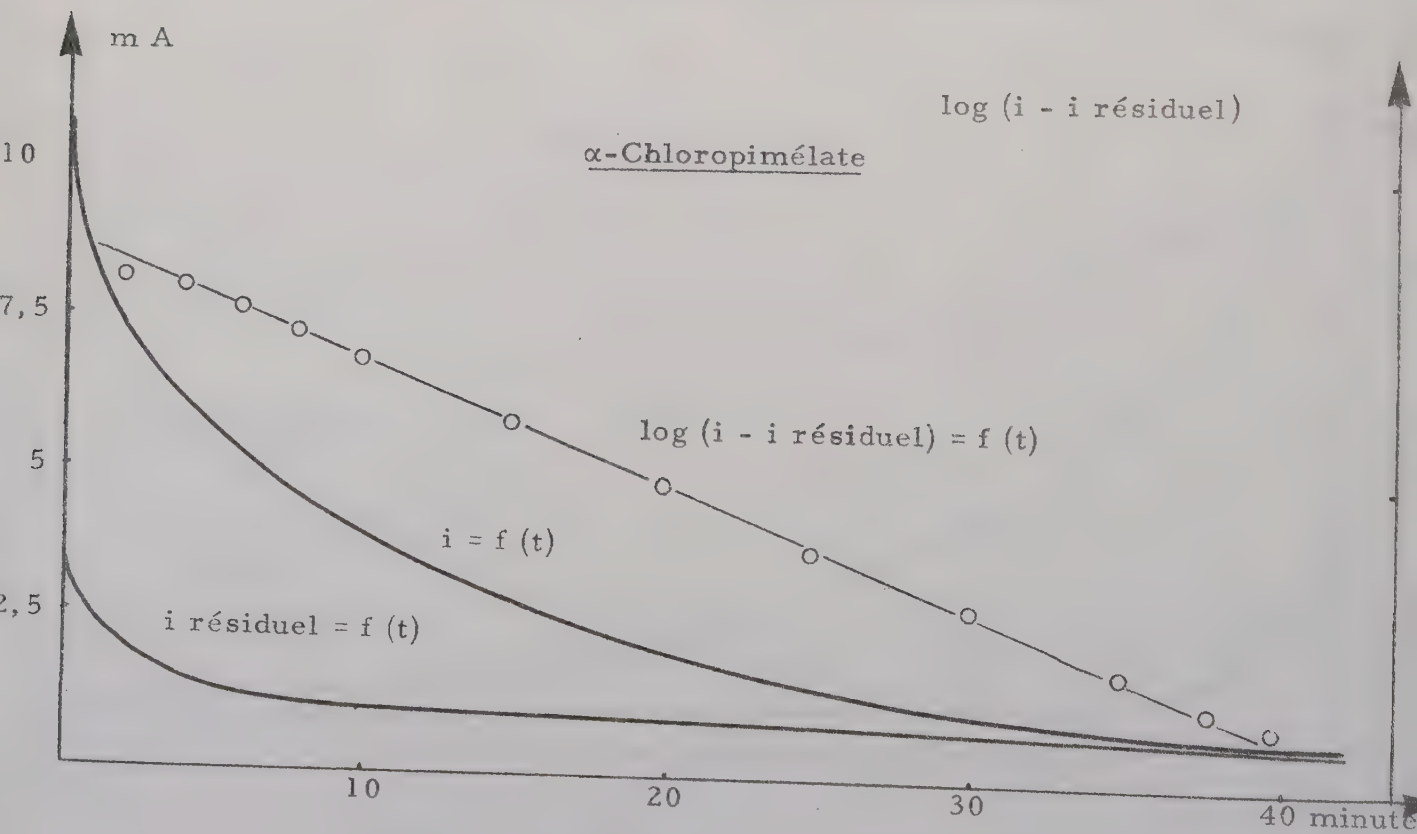
Courbe VI - Coulométrie à potentiel contrôlé.



Courbe VII - Coulométrie à potentiel contrôlé.



Courbe VIII - Coulométrie à potentiel contrôlé.



Courbe IX - Coulométrie à potentiel contrôlé.

T A B L E A U - V

	Potentiel de travail (en volt)	Quantité de produit (en mole)	$i_0 - i_{\text{résiduel}}$ (en mA.)	Coulombs théoriques	Coulombs réels	Electrons
Bromo- malonate	- 0,5	$3 \cdot 10^{-5}$	9,6	5,78	5,34	1,85
Bromo- succinate	- 0,6	$3 \cdot 10^{-5}$	6,52	5,78	5,17	1,79
α -Bromo- glutarate	- 0,6	$3 \cdot 10^{-5}$	7,5	5,78	5,59	1,94
γ -Bromo- lipate	- 0,6	$3 \cdot 10^{-5}$	7,4	5,78	5,60	1,94
γ -Bromo- pimélate	- 0,6	$3 \cdot 10^{-5}$	9,02	5,78	5,38	1,86

8) Utilisation de l'équation d'ILKOVIC pour la détermination des constantes de diffusion.

Généralement, l'équation d'ILKOVIC est utilisée pour la détermination du nombre d'électrons mis en jeu. Il faut donc évaluer la constante de diffusion : D, des espèces chimiques.

Dans le cas où les espèces chimiques sont des ions, le coefficient D peut être directement relié à la conductibilité équivalente infinie, par la formule simple :

$$D = (RT/Z \cdot F^2) \Lambda_0$$

Lorsque les espèces chimiques sont des molécules neutres, le problème est beaucoup plus complexe. Il faut connaître le rayon apparent des molécules (r) (88).

On a alors :

$$D = \frac{RT}{K} \delta$$

avec

$$\delta = \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

Le problème se complique encore, lorsque les molécules ne peuvent pas être assimilées à des sphères (89).

Nous pensons donc que cette méthode de détermination du nombre d'électrons est peu précise. Par contre, connaissant avec précision, par coulométrie, le nombre d'électrons, nous calculerons les coefficients de diffusion D de nos espèces chimiques.

Soit l'équation d'ILKOVIC :

$$I_D = 0,732 \quad n F \quad D^{1/2} \quad C \quad m^{2/3} \quad t^{1/6}$$

$$\frac{1}{2} \log D = \log I_D - \log (0,732 \quad n F \quad C \quad m^{2/3} \quad t^{1/6})$$

$$\frac{1}{2} \log D = \log I_D - 2,501$$

avec : I_D en ampères

F en coulombs

D en unités $\text{cm}^2 \text{ sec.}^{-1}$

C en mole ml.^{-1}

m masse de mercure en g qui s'écoule en une seconde.
 $\neq 2,92 \cdot 10^{-3} \text{ g sec.}^{-1}$

t période des gouttes $\neq 1,765 \text{ sec.}$

Les courants de diffusion (tableau VI) sont mesurés dans les conditions de détermination des potentiels de demi-vague (chapitre III - A - 3). Ils sont proportionnels aux concentrations. (Courbe X).

T A B L E A U - VI

Courants de diffusion - (Concentrations en α -halodiesters :
 $2 \cdot 10^{-3} \text{ mole l.}^{-1}$)

	$I_D \cdot 10^6 \cdot \text{A.}$	$\log I_D$	$D_{\text{cm}}^2 \text{ sec.}^{-1}$
Bromomalonate	5,97	-5,224	$0,359 \cdot 10^{-5}$
Bromosuccinate	5,16	-5,287	$0,268 \cdot 10^{-5}$
α -Bromoglutarate	5,67	-5,247	$0,321 \cdot 10^{-5}$
α -Bromadipate	4,90	-5,310	$0,241 \cdot 10^{-5}$
α -Bromopimélate	4,90	-5,310	$0,241 \cdot 10^{-5}$

Le coefficient de diffusion de ces grosses molécules est 3 à 4 fois inférieur à celui des ions métalliques par exemple.

On constate une alternance dans ces valeurs. D est en relation directe avec les formes géométriques des molécules.

γ) Préparation et isolement des produits de réduction.

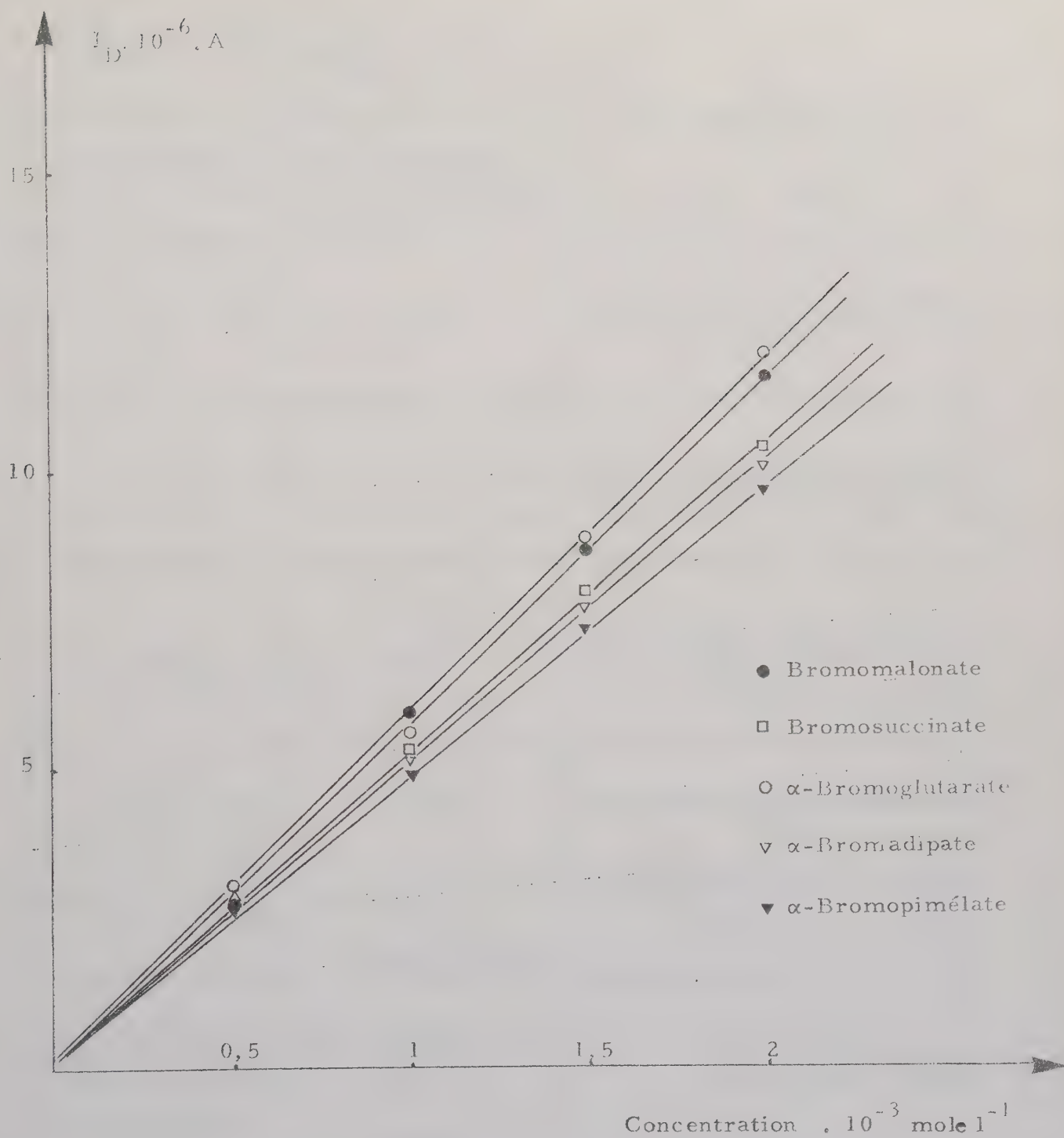
A l'aide du montage décrit au chapitre III - A - 2 et du potentiostat TACUSSEL A.S.A. 100. 1.B nous avons réduit 300 cm³ de la solution suivante :

α-bromodiester	10^{-1} mole l. ⁻¹
LiCl	10^{-1} mole l. ⁻¹
HCl	$4 \cdot 10^{-1}$ mole l. ⁻¹
Eau-alcool	60 % en volume

Dans ces conditions, les potentiels de demi-vague sont fortement déplacés vers des valeurs plus négatives, le tracé des courbes intensité-potentiell nous permet de redéterminer les conditions de travail:

(-0,9 volt pour le bromosuccinate ; - 1,0 V pour le bromadipate)

Après réduction totale, le produit est extrait à l'éther, traité pendant 8 heures au bain d'huile à 130° par de l'hydrate d'hydrazine. Les bis-hydrazides correspondants sont isolés, recristallisés dans le mélange eau alcool à 80 % puis identifiés. (Tableau VII)



Courbe X - Courants de diffusion en fonction de la concentration.

T A B L E A U - VII

	Bromosuccinate (Point de fusion)	Bromadipate Point de fusion
Bis-hydrazides (a) obtenus à partir des produits de réduction.	172,5	183
Bis-hydrazides (b) obtenus à partir des esters purs	172,5	182,5
Mélange (a) + (b) recris- tallisé des bis-hydrazides	172,5	183
Bis-hydrazides littérature (90)	167,5	182,5

B - α -CHLORODIESTERS

Nous n'avons pas décelé de prévalgue d'absorption en milieu neutre non tamponné.

Conditions opératoires :

α -chlorodiester	: 10^{-3} mole l. ⁻¹
Chlorure de tétrabutylammonium	: $0,5 \cdot 10^{-1}$ mole l. ⁻¹
Gélatine	: 0,02 %
Eau-alcool	: 20 %

Les résultats sont résumés dans le tableau VIII.

Une mesure coulométrique sur le chloropimélate (potentiel de travail : - 1,75 V) nous permet d'affirmer que le nombre d'électrons mis en jeu est égal à deux (courbe IX).

T A B L E A U - VIII

Conditions III.A.3	$E_{1/2}$ (V/E.C.S.)	Conditions III.B	$E_{1/2}$ (V/E.C.S.)
Bromomalonate	+0,100	Chlorosuccinate	-1,41
Bromomalonate (HCl O ₄ LiClO ₄)	0,080	α -Chloroglutarate	-1,475
Bromosuccinate	-0,175	α -Chloradipate	-1,52
α -Bromoglutarate	-0,220	α -Chloropimélate	-1,52
α -Bromadipate	-0,215		
α -Bromopimélate	-0,215		
α -Bromopro- pionate	-0,490		

IV - CONCLUSION

De cette étude polarographique, nous pouvons tirer quelques règles générales.

- 1 - Les α -halodiesters sont facilement réductibles.
- 2 - On observe une seule vague polarographique de diffusion.
- 3 - Par coulométrie à potentiel contrôlé, nous avons déterminé avec précision la participation de deux électrons à la réaction totale.
- 4 - Les produits de réduction correspondants sont les diesters saturés que nous avons isolés sous forme de bis-hydrzides cristallisés.
- 5 - Le potentiel de demi-vague est fonction du pH dans le domaine acide, il se stabilise en milieu neutre.
- 6 - Les α -bromodiesters sont plus facilement réductibles que les bromoesters correspondants. L'allongement de la chaîne entraîne une augmentation de la difficulté de réduction. Ces variations de potentiels de demi-vague sont importantes surtout pour les premiers termes de la série (bromomalonate - succinate et glutarate). Pour les homologues suivants, ces variations semblent se stabiliser.
- 7 - Signalons cependant que pour les α -halodiesters le potentiel de demi-vague limite qui semble atteint pour l' α -bromopimélate ne correspond pas au $E_{1/2}$ de l' α -bromopropionate d'éthyle. Le phénomène de solvatation doit alors intervenir.

8 - Enfin, dans l'étude de la série bromée, nous avons trouvé un classement réactionnel assez différent de celui obtenu lors des substitutions nucléophiles. Ceci semble bien confirmer que les mécanismes de substitution et de réduction polarographique sont fondamentalement différents (66).

Q U A T R I E M E P A R T I E

E T U D E d e s M O M E N T S D I P O L A I R E S

CHAPITRE - I

GENERALITES

L'étude des moments dipolaires est susceptible de fournir des renseignements précieux sur la structure des molécules. Dans quelques cas, il a même été possible de relier directement la valeur des moments à certaines propriétés chimiques ou physico-chimiques.

IVES et SAMES (91) calculent les constantes de dissociation d'acides substitués, en tenant compte du champ - auquel est soumis l'hydrogène carboxylique - dû au vecteur moment dipolaire partiel du substituant. Ils concluent à un bon accord de la théorie avec les observations lorsque les substituants ont une action de nature purement électrostatique. Malheureusement, cette théorie ne peut être que très incomplète puisque l'effet électrostatique ne doit intervenir que secondairement vis-à-vis de l'effet inductif.

DIPPY (92) (93) signale qu'il existe une relation linéaire entre μ et la constante de dissociation pour les acides benzoïques substitués.

Mais, si ces études sont relativement simples dans le cas de structures rigides, elles deviennent complexes lorsqu'il y a libre rotation autour des liaisons atomiques carbone-carbone par exemple.

Les valeurs expérimentales des moments des α -halodiesters ne pourront donc être présentées qu'en comparaison avec les valeurs de modèles moléculaires plus simples.

CHAPITRE - II

PARTIE EXPERIMENTALE

Les moments dipolaires ont été calculés à partir des constantes diélectriques, des densités et des indices de réfraction d'une série de solutions benzéniques diluées (entre 0,3 et 5 %), en appliquant la formule de Debye :

$$\frac{(K - 1)}{(K + 2)} \frac{M}{D} = \frac{4}{3} \pi \cdot N (\alpha_E + \alpha_N) + \frac{4}{9} \frac{\pi N \mu^2}{k T} = P_E + P_A + P_\mu = P$$

K = constante diélectrique

μ = moment dipolaire

P_E = polarisation électronique

P_A = polarisation nucléaire

P_μ = polarisation d'orientation

P = polarisation totale.

Donc :

$$\frac{4 \pi N \mu^2}{9 k T} = P_\mu$$

1) . MESURE de la POLARISATION TOTALE P_2 du CORPS à ETUDIER.

$$\frac{K - 1}{K + 2} \frac{M}{d} = P$$

Les constantes diélectriques ont été mesurées à l'aide d'un pont de SCHERING sous une fréquence de 1.M.Hz., dans une cellule spéciale, thermostatée à 25°C (figure 1).(111)

La valeur de la polarisation totale P doit être extrapolée pour des solutions infiniment diluées, du composé à étudier.

Nous avons utilisé l'extrapolation mathématique d'HALVERSTADT et KUMLER (94).

- Les indices 1 se rapportent au solvant (benzène) .
- Les indices 2, au corps à étudier.

$$P_{2\infty} = \frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} \left[V_1 + \left(\frac{\delta V_{1.2}}{\delta \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0} \right] + 3 V_1 \frac{\left(\frac{\delta K_{1.2}}{\delta \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0}}{(K_1 + 2)^2}$$

$$P_{2\infty} = M_2 \cdot P_{2\infty}$$

K_1 = constante diélectrique du benzène pur.

V_1 = volume spécifique du benzène pur.

2) : MESURE de la POLARISATION ELECTRONIQUE P_E $_{2\infty}$

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \frac{M}{\rho} = P_E$$

Les indices de réfraction ont été mesurés pour la raie D du sodium et l'extrapolation, pour une concentration nulle, a été

faite d'après la même méthode d'HALVERSTADT et KUMLER (94).

$$p_{E2\infty} = \frac{N_1^2 - 1}{N_1^2 + 2} \left[V_1 + \left(\frac{\delta V_{1.2}}{\delta \omega_2} \right) \omega_2 \rightarrow 0 \right] + \frac{6 N_1 V_1}{(N_1^2 + 2)^2} \left(\frac{\delta N_{1.2}}{\delta \omega_2} \right) \omega_2 \rightarrow 0$$

$$P_{E2\infty} = M_2 \cdot p_{E2\infty}$$

3) : MESURE de la POLARISATION NUCLEAIRE : $P_{A2\infty}$

Elle est évaluée à 7 % de la polarisation électronique.
Les courbes expérimentales :

- variations de la constante diélectrique des solutions $K_{1.2}$ en fonction des fractions massiques ω_2 ;

- variations du volume spécifique $V_{1.2}$ des solutions en fonction de ω_2 ,

- variations de l'indice de réfraction $N_{1.2}$ en fonction de ω_2 ,

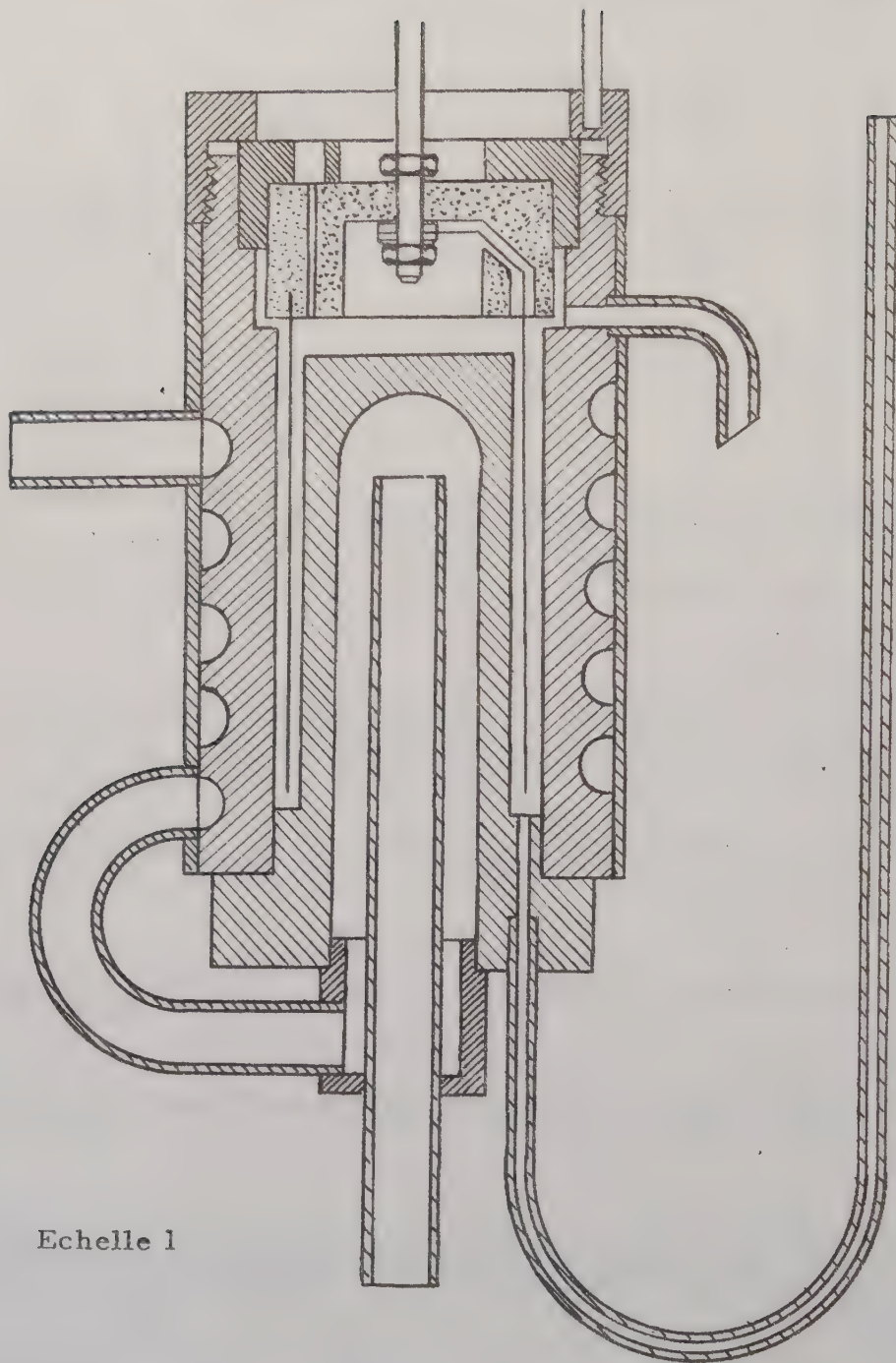
ont été lissées mathématiquement par la méthode des moindres carrés.

Les intervalles de confiance utilisés sont de 95 %, signifiant que l'on a 95 % de chances pour qu'une mesure X soit comprise entre :

$$X + \Delta X \quad \text{et} \quad X - \Delta X$$

L'erreur commise est alors de $\pm 0,5 \%$.

Pour vérifier l'appareillage, nous avons mesuré le moment dipolaire du nitrobenzène dans le benzène à 25°C. Nous avons trouvé 4,05 D : valeur en bon accord avec la littérature (95).



Echelle 1

Cellule thermostatisée pour la mesure des
constantes diélectriques

(Figure - 1)

CHAPITRE - III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

DIESTERS et DIESTERS α -HALOGENES

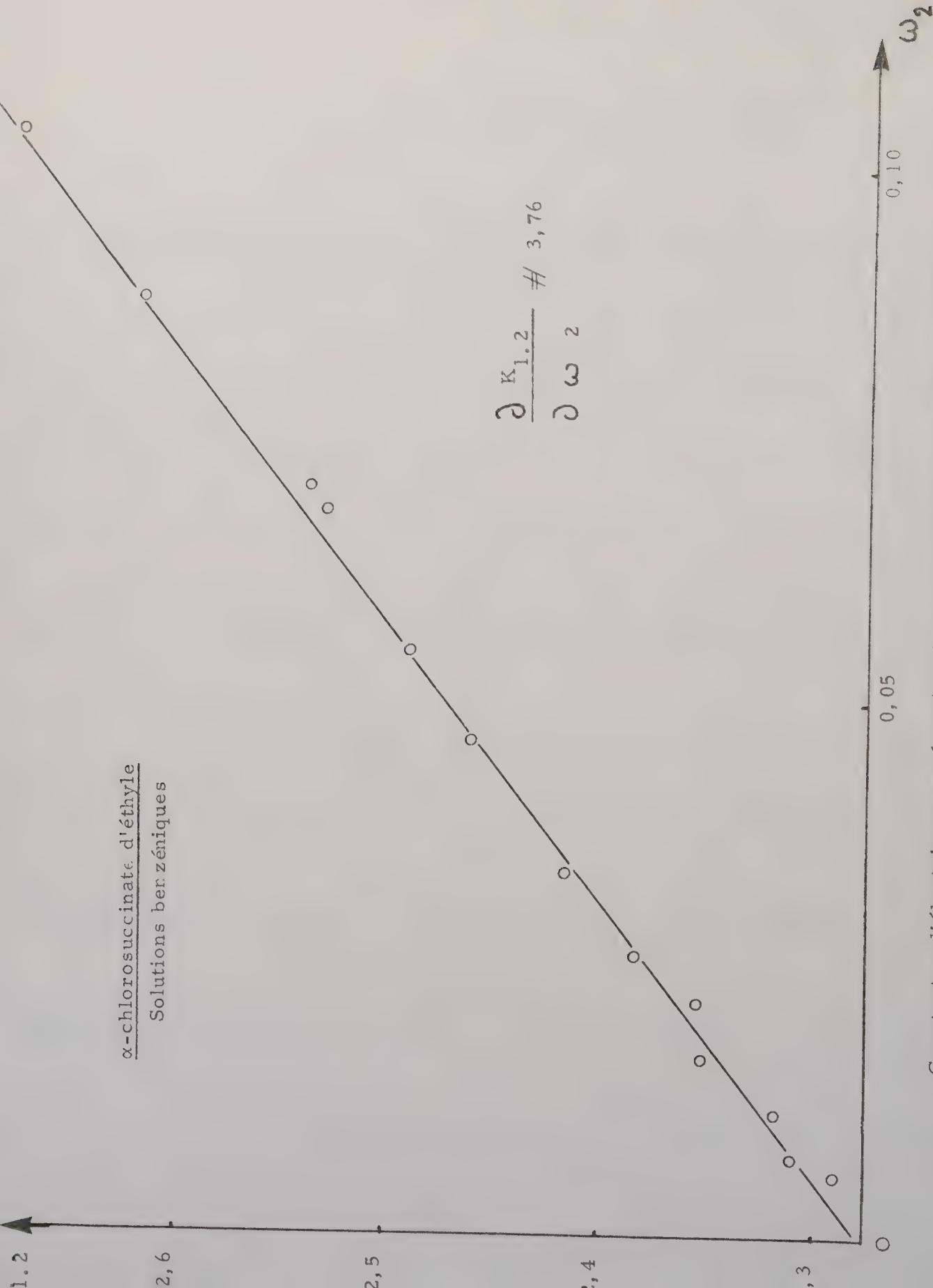
	$\left(\frac{\delta V_{1.2}}{\delta \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0}$	$\left(\frac{\delta K_{1.2}}{\delta \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0}$	$\left(\frac{\delta N_{1.2}}{\delta \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0}$	P	P _E	P _{μ}	μ 25° (Debyes)
Succinate	-0,182	3,20	-0,073	154,7	42,0	109,9	2,32
Glutarate	-0,163	3,47	-0,072	178,0	46,6	128,2	2,50
Adipate	-0,161	3,00	-0,073	173,3	50,0	119,8	2,42
Pimélate	-0,142	2,94	-0,068	184,1	54,6	125,5	2,48
α -chlorosuccinate	-0,278	3,76	-0,055	201,4	46,5	151,7	2,73
α -chloroglutarate	-0,258	4,01	-0,056	226,7	50,7	172,4	2,90
α -chloradipate	-0,251	4,25	-0,045	252,2	56,0	192,3	3,07
α -chloropimélate	-0,264	4,11	-0,046	259,3	53,0	197,3	3,11
Bromomalonate	-	-	-	-	-	-	2,64
α -Bromosuccinate	-0,428	2,82	-0,022	188,7	50,2	134,9	2,57
α -Bromoglutarate	-0,380	3,75	-0,030	249,5	55,5	190,1	3,05
α -Bromadipate	-0,392	3,58	-0,021	252,9	59,8	188,8	3,04
α -Bromopimélate	-0,362	3,50	-0,029	263,7	63,2	196,1	3,10

ESTERS ACIDES et α -CHLORACIDES-ESTERS ETHYLIQUES.

	$\left(\frac{\delta V_{1.2}}{\delta \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0}$	$\left(\frac{\delta K_{1.2}}{\delta \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0}$	$\left(\frac{\delta N_{1.2}}{\delta \omega_2} \right)_{\omega_2 \rightarrow 0}$	P	P _E	P _{μ}	μ 25° (Debyes)
Glutarate acide d'éthyle.	-0,208	2,74	-0,064	127,2	38,2	86,3	2,06
Adipate acide d'éthyle.	-0,224	2,60	-0,058	132,9	41,3	88,7	2,08
Pimélate acide d'éthyle.	-0,194	2,34	-0,057	136,1	46,3	86,6	2,06
Acide γ -carbé- thoxy α -chloro- butyrique	-0,375	4,12	-0,029	195,4	40,8	151,7	2,73
Acide δ -carbé- thoxy α -chloro- valérique	-0,321	4,24	-0,045	217,5	45,1	169,2	2,87
Acide ϵ -carbé- thoxy α -chloro- hexanoïque	-0,268	3,60	-0,042	208,9	51,9	155,4	2,74

Nous donnons à titre d'exemple les courbes expérimentales obtenues pour l' α -chlorosuccinate d'éthyle.

α -chlorosuccinate d'éthyle
Solutions benzéniques

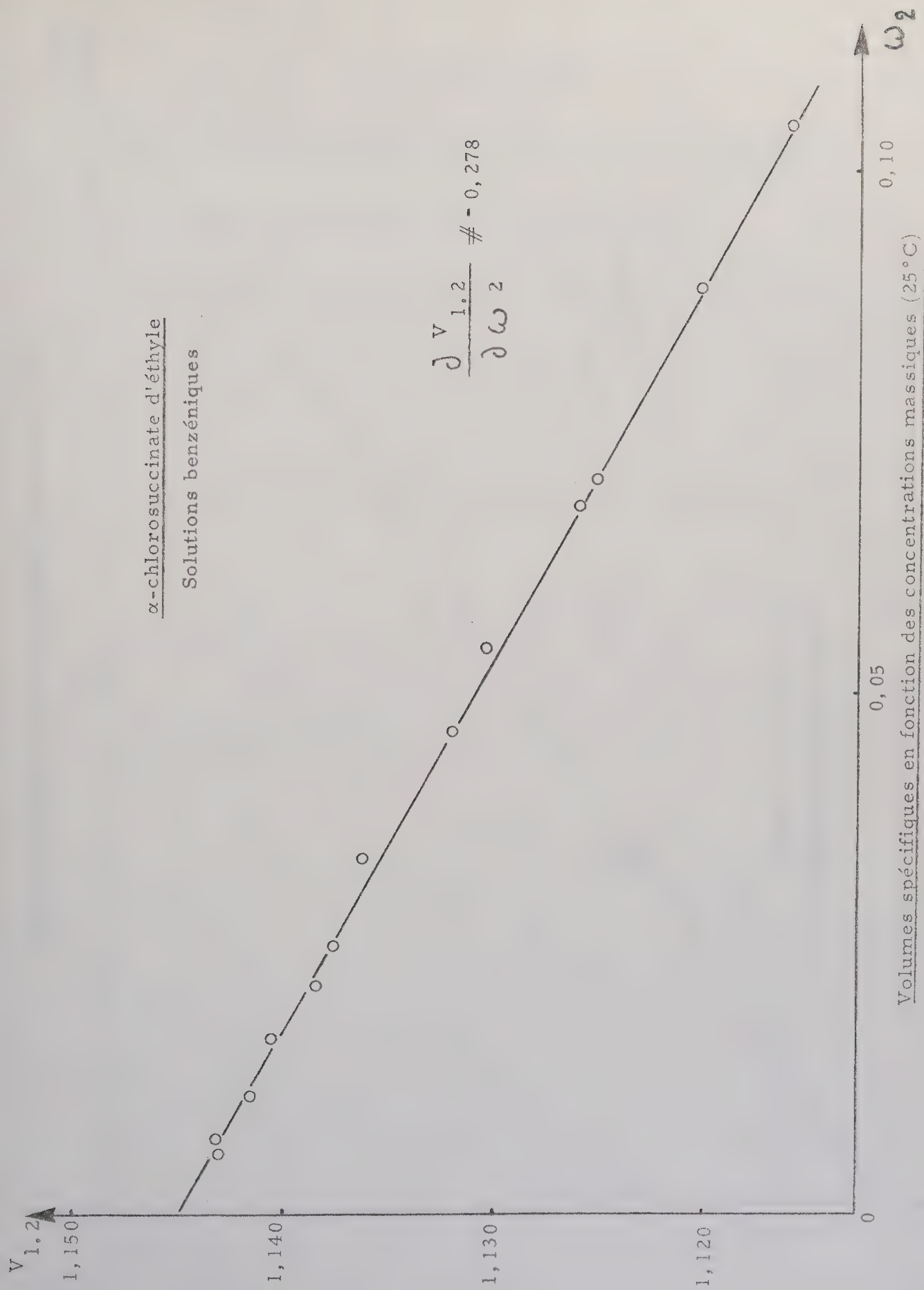


$$\frac{\partial \epsilon_{1.2}}{\partial \omega_2} \neq 3,76$$

Constantes diélectriques en fonction des concentrations massiques (25°C)

α -chlorosuccinate d'éthyle

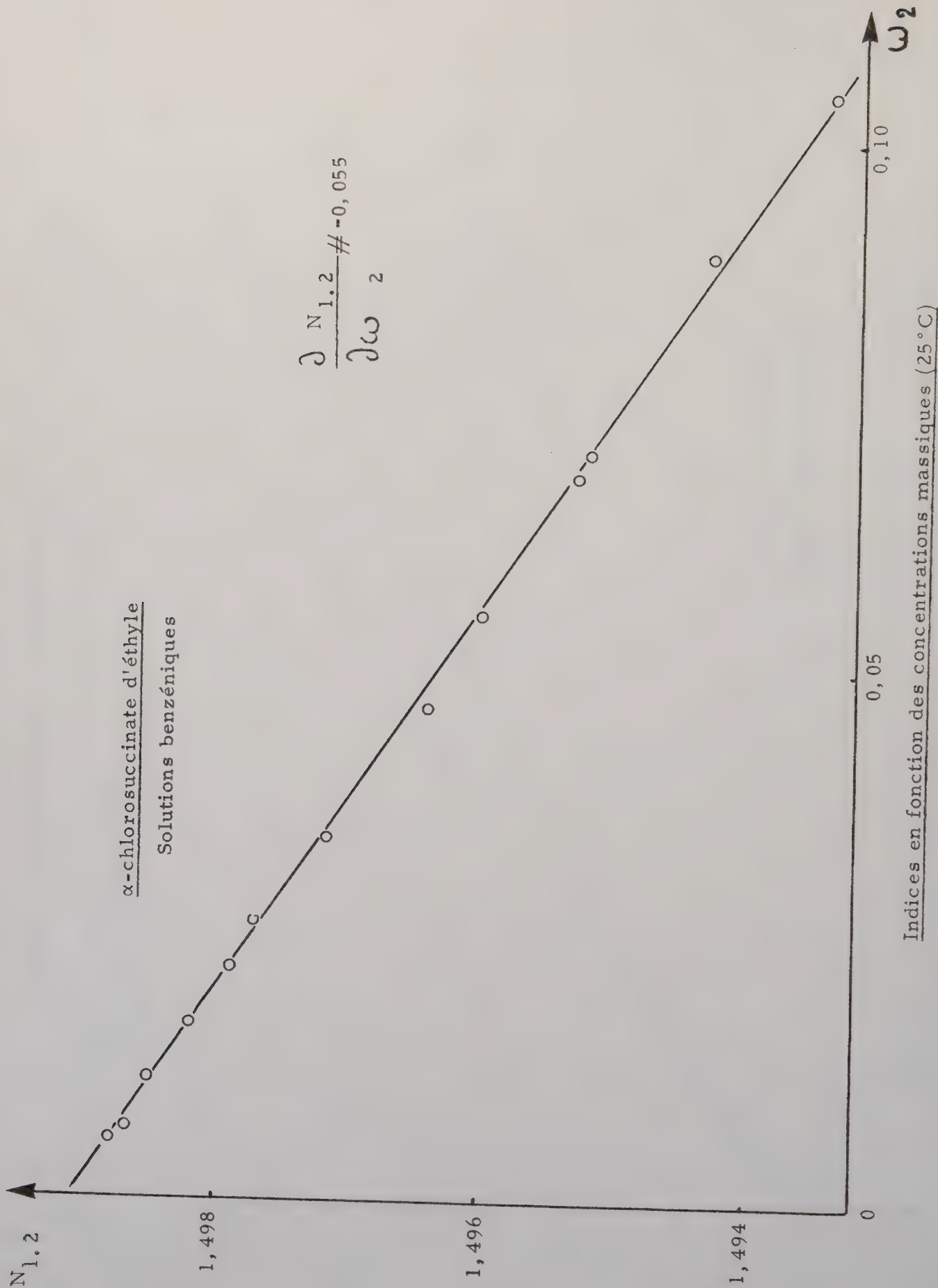
Solutions benzéniques



α -chlorosuccinate d'éthyle

Solutions benzéniques

$$\frac{\partial N_{1.2}}{\partial \omega_2} \# -0,055$$



CHAPITRE - IV

DISCUSSION des RESULTATS

1) : MONO-ESTERS et MONO-ACIDES ALIPHATIQUES.

L'étude des acides présente certaines difficultés. Ils se trouvent sous formes associées variables suivant les conditions de concentrations et de solvants. ROGERS (96) signale que dans les éthers-oxydes, utilisés comme solvants, ces associations sont moins stables que dans le benzène par exemple.

Les esters se présentent sous formes moins associées et l'on obtient en première approximation un moment de 1,7 D. (97) (98).

Cette valeur peut être discutée et peut fournir certains renseignements sur leur structure spatiale.

Les distances interatomiques et les angles de liaisons ont été déterminés avec précision par mesure de rayons X sur un certain nombre d'esters.

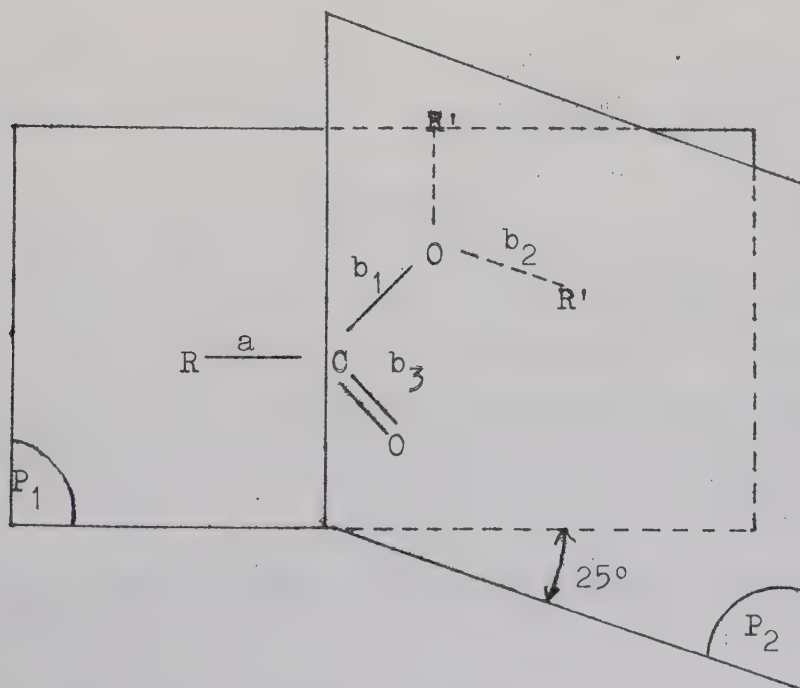


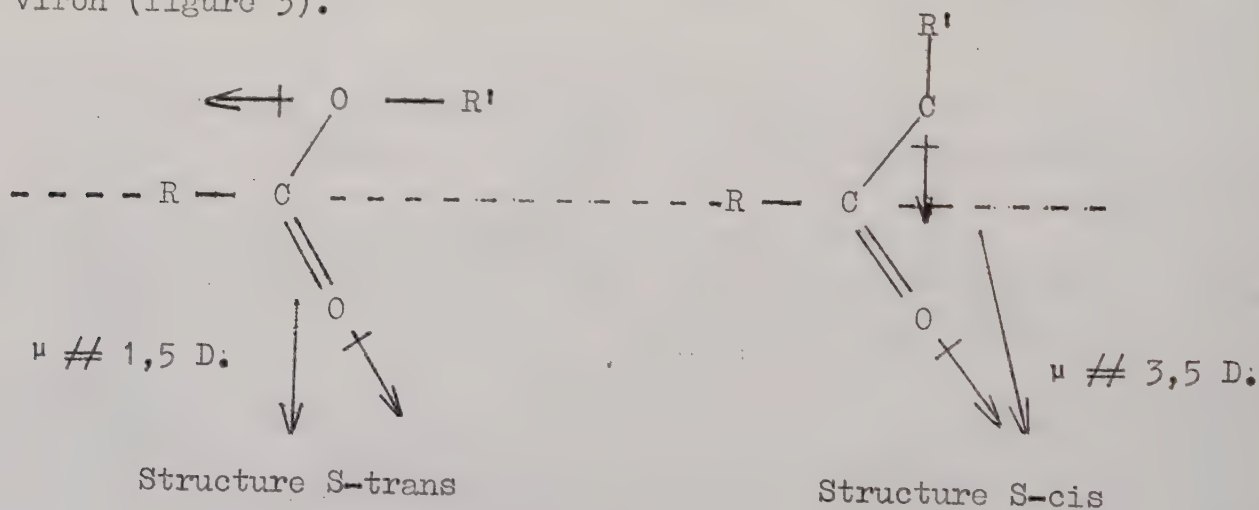
Figure - 2

Les liaisons a et b_3 déterminent un plan P_1 .

Les liaisons b_1 et b_2 un deuxième plan P_2 faisant un angle voisin de 25° avec le plan P_1 .

Dans le plan P_2 le radical R' pourra donc être, soit en position trans par rapport à R suivant la liaison b_1 , soit en position cis.

Par composition graphique des vecteurs moments dipolaires partiels, ($>C = O \neq 2,55$ D. et $-C - O - R \neq 1,2$ D.) les valeurs que l'on peut calculer en première approximation pour ces deux structures sont respectivement 1,5 et 3,5 D. environ (figure 3).

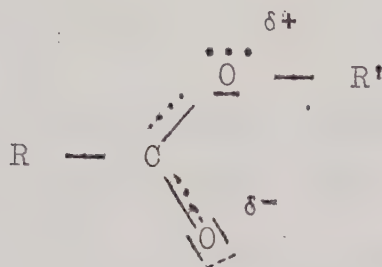


(Figure 3)

Les esters simples doivent donc se présenter essentiellement sous la forme S-trans et le vecteur moment dipolaire résultant, dirigé perpendiculairement à la liaison $C - C$. Cette structure peut être attribuée à l'attraction de R' par l'atome d'oxygène du groupement carbonyle.

D'après MARSDEN et SUTTON (99), l'empêchement de rotation

libre est dû au caractère partiel de double liaison de la liaison C - O :



Dans les lactones, R et R' forment un cycle plus ou moins tendu, la position S-trans n'étant pas possible pour les petits cycles, on trouve un moment très élevé (4 D. environ). Pour les lactones à grands cycles, et par suite des déformations possibles de ces derniers, la structure S-trans redevient contributive et le moment diminue.

2) . DIESTERS ALIPHATIQUES.

Il faut signaler de nombreuses études de diesters et de diacides aliphatiques (96) (100) (101) (102) (103) (104).

Il semble bien que les variations de μ en fonction du nombre d'atomes de la chaîne soient irrégulières.

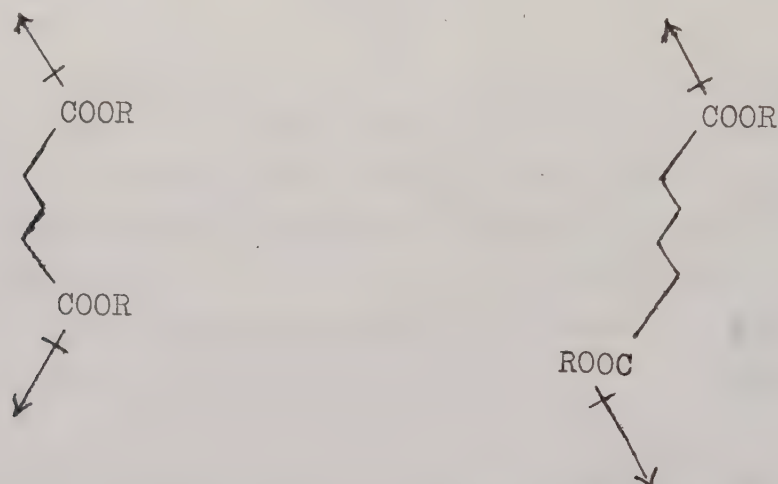
ROGERS (96) par exemple, considère le moment dipolaire faible de l'acide succinique et l'explique par une structure cyclique.

THOMPSON et ses collaborateurs (105) constatent des valeurs de moments anormalement basses pour des acides succiniques substitués.

SMITH et RASMUSSEN signalent aussi que les di-halogénures en C₄ ont un moment faible (106).

Nos mesures paraissent bien confirmer ces résultats pour le succinate d'éthyle ; mais, d'une manière générale, il nous semble que les diesters à nombre impair d'atomes de carbone aient un moment plus important que ceux à nombre pair.

On peut attribuer cette alternance pour les premiers termes à la contribution élevée des structures suivantes :

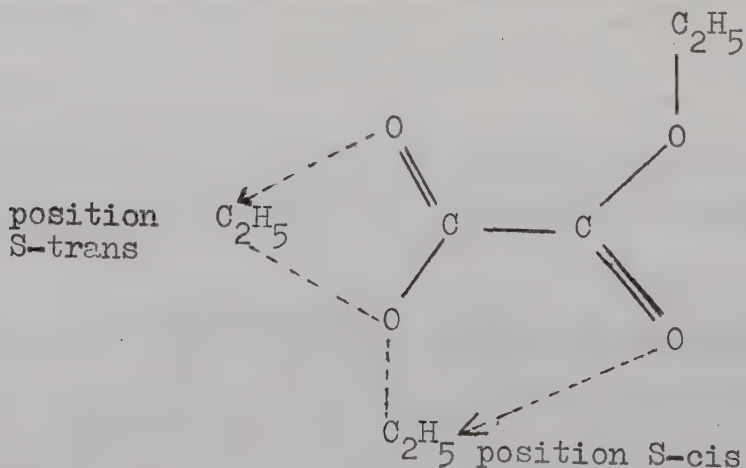


Nombre impair de carbones
(Moment dipolaire élevé)

Nombre pair de carbones
(Moment dipolaire faible)

(Figure 4)

Ce serait l'oxalate d'éthyle qui posséderait un moment anormalement élevé par rapport à ses homologues de la série. Mais il est permis de penser qu'un radical éthyle n'est pas plus attiré par l'oxygène de son propre groupement carbonyle que par l'atome d'oxygène du groupement carbonyle de l'autre fonction ester.



La structure S-cis à moment élevé serait alors plus contributive.

Enfin, nous avons calculé le moment dipolaire limite d'un diester lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne intermédiaire est grand :

Nous immobiliserons le vecteur moment dipolaire partiel d'une fonction ester et supposerons que le vecteur de l'autre fonction décrit librement une sphère centrée sur la première fonction et reste orthogonal à la surface de cette sphère. Toutes les positions sont équiprobables. (Figure 6).

Les deux vecteurs μ_1 et μ_2 définissent un plan P (figure 7).

La direction de μ_1 est déterminée dans l'espace par deux angles ϕ et θ par rapport aux axes fixes Ox ; Oy ; Oz .

Les directions des deux vecteurs μ_1 et μ_2 font, entre elles, un angle β fonction de ϕ et θ .

Calculons le moment dipolaire résultant instantané μ_R (figure 8).

$$\mu_R^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 - 2\mu_1\mu_2 \cos(\pi - \beta)$$

$$\mu_R^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \sin\theta \cos\phi$$

Calculons la probabilité de trouver μ_1 dans une position déterminée, sur la sphère de rayon R :

Soit l'élément d'aire dS de la sphère :

$$dS = R^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

Le carré du moment dipolaire $\vec{\mu}^2$ observé aura pour valeur :

$$\vec{\mu}^2 = \frac{1}{4 \pi R^2} \int_{(Sphère)} \mu^2 \, dS$$

$$\vec{\mu}^2 = \frac{1}{4 \pi} \iint (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \sin \theta \cos \phi) \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

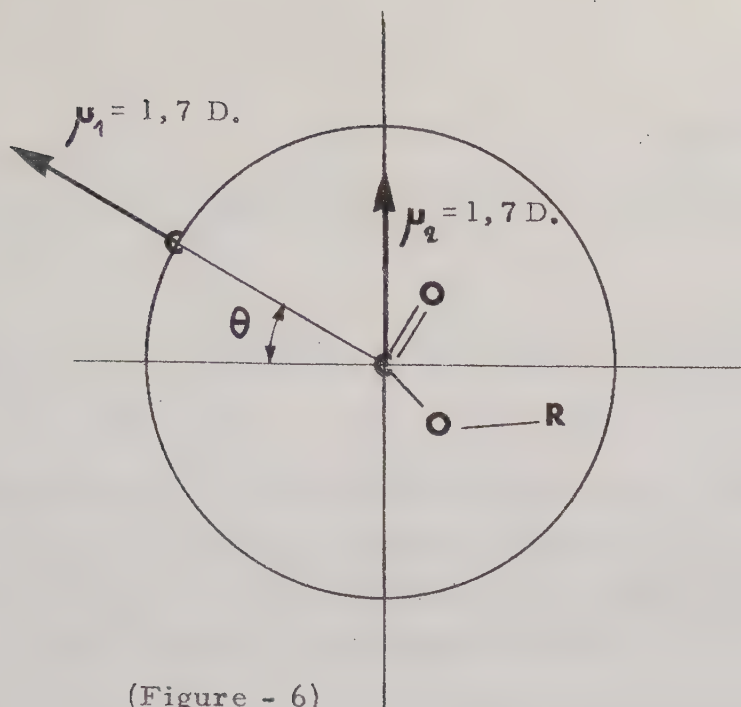
Avec les bornes pour θ et ϕ :

$$\phi \in (0 ; 2 \pi) \quad ; \quad \theta \in (0 ; \pi)$$

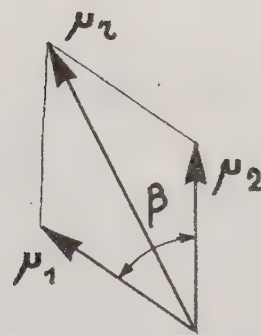
$$\vec{\mu}^2 = \frac{1}{4 \pi} \int_0^{2 \pi} d\phi \int_0^{\pi} \mu^2 \sin \theta \, d\theta$$

$$\vec{\mu}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2$$

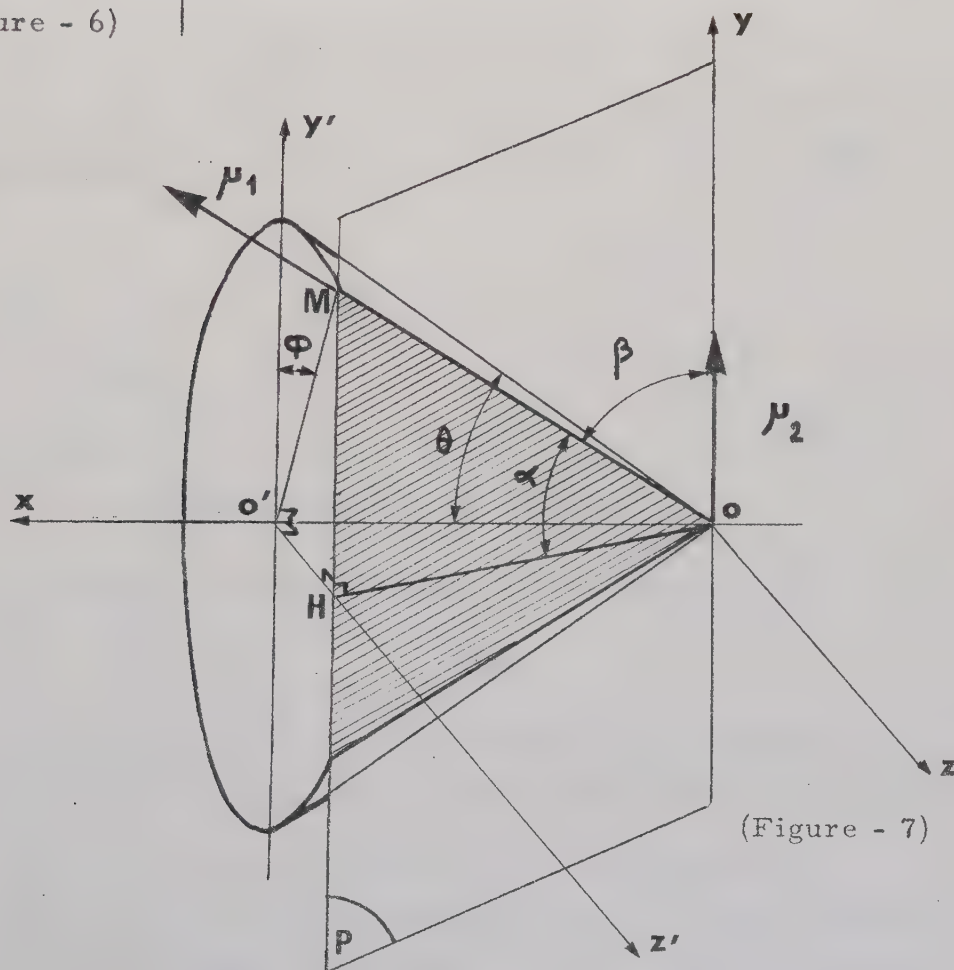
$$\boxed{\vec{\mu} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2}}$$



(Figure - 6)



(Figure - 8)



(Figure - 7)

3) : ESTERS α -HALOGENES.

Les études de moments d'esters α -halogénés sont peu nombreuses.

Signalons les travaux de LUFEROVA et SYRKIN (107) et ceux de Le FEVRE et VINE (108).

Nous avons trouvé expérimentalement pour le chloracétate d'éthyle 2,6 à 2,65 D. Nous allons montrer que cette valeur ne peut pas être obtenue, en admettant pour la fonction ester halogéné la structure S-trans démontrée pour les esters normaux.

WILLIAMS (109) détermine le moment dipolaire d'éthanes disubstitués, dans le cas où les substituants identiques font un angle θ avec l'axe de la liaison C - C, et tournent librement.



Il obtient pour valeur du moment dipolaire résultant :

$$\vec{\mu} = \mu \sin \theta \sqrt{2}$$

Comme base de calcul, nous utiliserons les travaux précédents. Quelques hypothèses sont nécessaires :

La probabilité de présence des deux fonctions partiellement chargées dans une position déterminée est inversement proportionnelle à leur force de répulsion, donc proportionnelle au carré de la distance l^2 les séparant.

Calcul de l^2 .

Nous immobiliserons le vecteur moment dipolaire partiel de l'une des deux fonctions tandis que l'autre tournera autour de son propre carbone fonctionnel.

Nous projetterons l'ensemble sur un plan π perpendiculaire à l'axe de la liaison C - C (figure 9).

Dans le plan π :

$$NX^2 = NO'^2 + O'X^2 - 2 NO' \cdot O'X \cos \phi$$

Dans le triangle rectangle XNO :

$$l^2 = NX^2 + NO^2 = NX^2 + MO'^2$$

$$l^2 = NO'^2 + O'X^2 + MO'^2 - 2 NO' \cdot O'X \cos \phi$$

$$l^2 = K - K' \cos \phi$$

Calcul de la probabilité de trouver les deux fonctions dans une position telle, que les projections de leurs moments dipolaires partiels sur le plan π fassent un angle ϕ (figure 10).

$$dP = \frac{d\phi}{2\pi} A l^2 = \frac{d\phi}{2\pi} A K - \frac{d\phi}{2\pi} A K' \cos \phi$$

Evaluons la constante A sachant que la somme des probabilités est égale à l'unité.

$$\int_0^{2\pi} dP = 1$$

$$\frac{\Lambda K}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi - \frac{\Lambda K'}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi = 1$$

$$\Lambda = \frac{1}{K}$$

D'où

$$dP = \frac{d\phi}{2\pi} - \frac{d\phi K'}{2\pi K} \cos \phi$$

Calcul du moment dipolaire instantané: μ_R

Considérons les projections de μ_1 et μ_2 sur le plan π .
(figure 10 - a)

$$\mu_1' = \mu_1 \sin \alpha$$

$$\mu_2' = \mu_2 \sin \theta$$

et les projections de μ_1 et μ_2 sur l'axe z défini par la liaison C - C.

$$\mu_3' = \mu_1 \cos \alpha$$

$$\mu_4' = \mu_2 \cos \theta$$

D'après la figure (10 - b):

$$\mu_R^2 = \mu_1'^2 + \mu_2'^2 + 2\mu_1' \mu_2' \cos \phi$$

D'après la figure (10-c):

$$\mu_R^2 = \mu_L^2 + (\mu_3' + \mu_4')^2$$

$$\mu_R^2 = \mu_1'^2 + \mu_2'^2 + 2\mu_1'\mu_2' \cos\phi + \mu_3'^2 + \mu_4'^2 + 2\mu_3'\mu_4'$$

Le moment dipolaire $\vec{\mu}^2$ observé aura pour valeur :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}^2 &= \int_0^{2\pi} \mu_R^2 dP \\ &= \frac{\mu_1'^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi - \frac{\mu_1'^2 K'}{2\pi K} \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi + \frac{\mu_2'^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \\ &\quad - \frac{\mu_2'^2 K'}{2\pi K} \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi + \frac{\mu_1'\mu_2'}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi - \frac{\mu_1'\mu_2' K'}{\pi K} \int_0^{2\pi} \cos^2\phi d\phi \\ &\quad + \frac{\mu_3'^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi - \frac{\mu_3'^2 K'}{2\pi K} \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi + \frac{\mu_4'^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \\ &\quad - \frac{\mu_4'^2 K'}{2\pi K} \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi + \frac{\mu_3'\mu_4'}{\pi} \int_0^{2\pi} d\phi - \frac{\mu_3'\mu_4' K'}{\pi K} \int_0^{2\pi} \cos\phi d\phi \end{aligned}$$

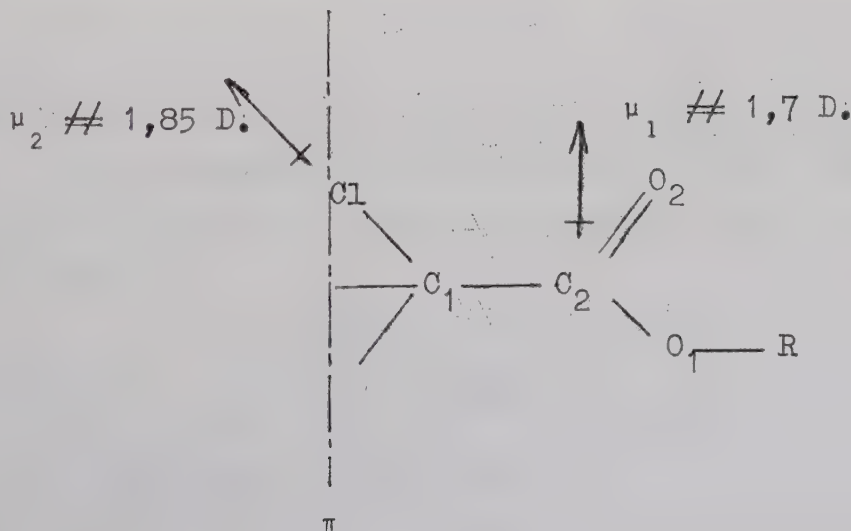
$$\vec{\mu}^2 = \mu_1'^2 + \mu_2'^2 - \mu_1' \mu_2' \frac{K'}{K} + \mu_3'^2 + \mu_4'^2 + 2\mu_3' \mu_4'$$

Remplaçons μ_1' ; μ_2' ; μ_3' ; μ_4' par leurs valeurs en fonction de μ_1 et μ_2 :

$$\vec{\mu}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1 \mu_2 \left(\frac{K'}{K} \sin \alpha \sin \theta - 2 \cos \alpha \cos \theta \right)$$

Notre formule, calculée dans le cas le plus général de deux fonctions quelconques tournant suivant une loi de probabilité proportionnelle au carré de la distance les séparant, conduit à de bons résultats pour les éthanes di-substitués par exemple. Elle évite en outre, les hypothèses de WILLIAMS (109) sur la déformabilité excessive des angles des liaisons C - C - X.

Dans le cas des esters α -chlorés notre formule se simplifie, et son application nous permet d'affirmer que pour de tels esters la structure S-cis doit être beaucoup plus contributive que pour les esters simples.



Nous supposerons la fonction ester sous la forme S-trans (moment dipolaire partiel de 1,7 D. dirigé perpendiculairement à la liaison $C_1 - C_2$).

Les valeurs choisies, des distances interatomiques et des angles de valences, sont des moyennes de valeurs obtenues à partir des données de l'ouvrage : "Interatomic distances" (110) pour des composés présentant ces mêmes liaisons :

Angle	Cl	C_1	C_2	$\neq$	110°
Angle	O_1	C_2	C_1	$\neq$	116°
Angle	O_2	C_2	O_1	$\neq$	124°
Distance	C_2	O_2		$\neq$	$1,22 \text{ \AA}$
Distance	C_1	Cl		$\neq$	$1,76 \text{ \AA}$
Distance	C_1	C_2		$\neq$	$1,52 \text{ \AA}$

Nous pouvons écrire :

$$\mu_1 = \mu_{\text{ester}}$$

$$\mu_2 = \mu_{\text{Cl}}$$

La projection du moment dipolaire de la fonction chlore sur le plan π est sensiblement égale à μ_{ester}

$$\mu_2 \sin \theta \neq \mu_1$$

$$\mu_2 \sin \theta \neq \mu_{\text{ester}}$$

$$\theta \neq 70^\circ$$

$$\alpha \neq 90^\circ \quad \cos \alpha \neq 0$$

D'où la formule simplifiée dans le cas des esters α -chlorés.

$$\mu^2 = \mu_{Cl}^2 + \mu_{ester}^2 \left(1 - \frac{K'}{K}\right)$$

Avec :

$$K' \neq 3,50$$

$$K \neq 11,24$$

$$\frac{K'}{K} \neq 0,31$$

L'application numérique nous conduit à une valeur du moment de 2,32 D. pour les esters α -chlorés en position S-trans. Cette valeur est nettement inférieure à la valeur expérimentale : 2,65 D.

Nous pensons que la différence de 0,3 D. est due à la contribution importante de la forme S-cis par suite d'une attraction simultanée du groupement éthyle de l'ester par l'oxygène du carbonyle et par le chlore en α .

4) . DIESTERS α -HALOGENES.

Sur les diesters α -halogénés, nous constatons une augmentation des moments par rapport à ceux des diesters ainsi qu'une alternance, mais moins nette que pour ces derniers. La contribution des structures à enchaînements géométriques réguliers (figure 4) est moins importante par suite de la grande complexité des modèles moléculaires.

Si l'on utilise la formule démontrée pour les diesters (chapitre IV - 2) :

$$\vec{\mu} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2}$$

en prenant pour valeurs de moments dipolaires partiels :

$$\mu_1 = \mu_{\text{ester}} \neq 1,7 \text{ D.}$$

$$\mu_2 = \mu_{\text{ester chloré}} \neq 2,60 \text{ D.}$$

nous obtenons un moment résultant de 3,10 D. en très bon accord avec les valeurs expérimentales (voir tableau de mesures).

Dans les diesters α -halogénés, la fonction ester du côté de l'halogène présente donc une structure S-cis à contribution élevée.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Au cours de ce travail, nous avons étudié quelques propriétés chimiques et physico-chimiques d' α -halodiesters.

a) Etude chimique. Substitutions nucléophiles.

1) Les α -halodiesters réagissent suivant un mécanisme biparticulaire. Le point d'attaque de l'agent nucléophile semble être l'atome de carbone porteur de l'halogène.

2) Nous avons mis en évidence, principalement pour les premiers termes de la série, des réactions secondaires de déshydrohalogénéation conduisant, soit à des dérivés éthyléniques, soit à des dérivés cycliques.

3) L'emploi de solvants polaires favorise les réactions de substitution par rapport à celles d'élimination.

4) En présence de solvants protoniques, des associations moléculaires de l'agent nucléophile avec le solvant provoquent des réactions de substitution secondaires gênantes.

5) Les énergies d'activation, les énergies libres, les entropies et les enthalpies d'activation ont été mesurées pour un certain nombre de réactions.

6) L' α -bromoglutarate présente quelques anomalies réactionnelles qui semblent liées à ses propres fonctions thermodynamiques.

b) Etude polarographique.

1) L'halogène des α -halodiesters est facilement réductible suivant un mécanisme faisant intervenir deux électrons. On observe une seule vague polarographique de diffusion.

Les produits de réaction correspondants sont les diesters saturés que nous avons isolés sous forme de bis-hydrazides cristallisés.

2) L'allongement de la chaîne entraîne une augmentation de la difficulté de réduction. Ces variations de potentiels de demi-vague sont importantes pour les premiers termes de la série (bromomalonate, succinate et glutarate). Puis, les potentiels se stabilisent.

3) L'éloignement progressif de la seconde fonction ester n'est certainement pas la cause principale de ces variations, car le potentiel de demi-vague limite, qui semble atteint pour l' α -bromopimélate d'éthyle, ne correspond pas au $E \frac{1}{2}$ de l' α -bromopropionate.

Un phénomène de solvatation doit alors intervenir.

4) On constate une alternance dans les valeurs des courants de diffusion. L' α -bromoglutarate et le bromomalonate correspondant à des valeurs élevées, doivent se présenter sous certaines formes géométriques régulières.

c) Etude des moments dipolaires.

Nous avons mesuré les moments dipolaires des diesters, des diesters α -chlorés, α -bromés, des esters-acides et des acides carbéthoxy α -chloralcanoïques.

1) Pour les diesters et les α -halodiesters, nous avons trouvé une alternance des moments dipolaires confirmant l'hypothèse des formes géométriques préférentielles suivant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne.

2) Les anomalies réactionnelles de l' α -bromoglutarate paraissent liées à une polarisabilité importante de la molécule.

3) Nous avons retrouvé, par le calcul, le moment dipolaire d'un diester en supposant une répartition équiprobable d'une fonction ester suivant toutes les positions de l'espace autour de la première fonction.

4) Alors qu'un ester simple se trouve essentiellement sous la forme S-trans, un ester halogéné doit posséder une structure S-cis beaucoup plus contributive. Le radical alcoyle est attiré soit par l'oxygène soit par l'halogène.

5) Pour un diester α -halogéné, en utilisant l'hypothèse de la répartition équiprobable de l'une des deux fonctions autour de l'autre, nous avons retrouvé, par le calcul, la valeur expérimentale du moment.

Dans les diesters α -halogénés, on doit donc admettre une contribution importante de la structure S-cis de la fonction ester, voisine de l'halogène.

- B I B L I O G R A P H I E -

- (1) S. GELIN,
Thèse Lyon, (1963).
- (2) M. CHIGNAC,
Thèse Lyon, (1964).
- (3) B. GASTAMBIDE, J. BLANC,
Bull. Soc. chim., (1962), 2055.
- (4) E. SCHWENK, D. PAPA,
J. amer. chem. Soc., (1948), 70, 3627.
- (5) D. PAPA, E. SCHWENK, H. HANKIN,
J. amer. chem. Soc., (1947), 69, 3021.
- (6) S. SWANN, J.R. OEHLER, R.J. BUSWELL,
"Synthèses Organiques", Traduction française,
Masson Editeur, vol. coll. 2, p.478.
- (7) H.R. SNYDER, L.A. BROOKS, S.H. SHAPIRO,
"Synthèses Organiques", Traduction française,
Masson Editeur, vol. coll. 2, p. 94.
- (8) E.E. BLAISE, A. KOEHLER,
Bull. Soc. chim., (1910), [4] , 7, 216.
- (9) G.T. MORGAN, E. WALTON,
J. chem. Soc., (1935), 290.
- (10) D.A. Mac INNES,
J. amer. chem. Soc., (1926), 48, 2068.
- (11) G. SCHROETER,
Ber., (1916), 49, 2710.
- (12) B.M. ISELIN, K. HOFFMANN,
J. amer. chem. Soc., (1954), 76, 3220.

- (13) C.K. INGOLD,
"Structure and Mechanism in Organic Chemistry"
Bell. London, (1953), chap. 5 et 7.
- (14) C.K. INGOLD,
"Structure and Mechanism in Organic Chemistry"
Bell. London, (1953), page 345.
- (15) C.A. BUNTON,
"Reaction Mechanisms in Organic Chemistry"
vol.1, "Nucleophilic substitution at a saturated
carbon atom" Elsevier publishing Company,
Amsterdam, London, New York, (1963), chap. 1 et 2.
- (16) C. PREVOST, G. GEORGOULIS,
Bull. Soc. chim., (1957), 1185.
- (17) W.J. BROACH, E.S. AMIS,
J. chem. Phys., (1954), 22, 39.
- (18) R.P. BELL, P. ENGEL,
J. chem. Soc., (1957), 247.
- (19) V.M. AKSENENKO,
Uchenye. Zapiski Tomsk. Univ., (1958), 34, 179.
- (20) R.G. PERSON, S.H. LANGER, F.V. WILLIAMS, W.J. Mc GUIRE,
J. amer. chem. Soc., (1952), 74, 5130.
- (21) J.F. HINTON, F.J. JOHNSTON,
J. phys. Chem., (1962), 66, 1368.
- (22) P. WALDEN,
Ber., (1895), 28, 1287.
(1896), 29, 133.
- (23) E. FISCHER,
Ber., (1907), 40, 489.
- (24) G. SENTER, G. HARGRAVE MARTIN,
J. chem. Soc., (1917), 111, 447.

- (25) W.A. COWDREY, E. HUGHES, C.K. INGOLD,
J. chem. Soc., (1937), 1208.
- (26) E. SAITO,
Bull. Soc. chim., (1947), 14, 465.
- (27) G. CORSARO, R.W. SMITH, H.L. STEPHENS,
J. electrochem. Soc., (1958), 105, 229.
- (28) J. LESKA,
Komenského Univ., Bratislava Czech., Collection
Czechoslov. Chem. Commun., (1960), 25, 2581.
- (29) F.J. JOHNSTON,
J. phys. Chem., (1962), 66, 1719.
- (30) M. BOBTELSKY, B. PERLMUTTER-HAYMAN, G. STEIN,
Bull. Research Council Israël, (1960), 9, 195.
- (31) J. ELORANTA,
Univ. Helsinki Suomen Kemistil., (1957), 30B, 225.
- (32) J. LESKA,
Acta. Fac. Rerum. Nat. Univ. Comenianae, Chimia,
(1961), 6, 585.
- (33) F.J. LANE, H.W. HEINE,
J. amer. chem. Soc., (1951), 73, 1348.
- (34) H.W. HEINE, E. BECKER, J.F. LANE,
J. amer. chem. Soc., (1953), 75, 4514.
- (35) N.I. DARIENKO, N.V. SAPOZHNIKOVA,
Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol.,
(1960), 3, 461.
- (36) E. GRUNWALD, S. WINSTEIN,
J. amer. chem. Soc., (1948), 70, 841.
- (37) E.D. HUGHES,
Trans. Faraday, Soc., (1941), 37, 603.
- (38) F.G. BORDWELL, G.D. COOPER,
J. amer. chem. Soc., (1951), 73, 5184.

- (39) S. CARRA, P. BELTRAME,
Gazz. chim. ital., (1960), 90, 1546.
- (40) A. KIRRMANN,
Bull. Soc. chim., (1961), 657.
- (41) B. TCHOUBAR,
Bull. Soc. chim., (1955), 1363.
- (42) J. CANTACUZE,NE,
Bull. Soc., chim., (1963), 112.
- (43) R.J.B. MARSDEN, L.E. SUTTON,
J. chem. Soc., (1936), 1383.
- (44) G. Le NY, G. ROUSSI, H. FELKIN,
Bull. Soc. chim., (1965), 1920.
- (45) K. HESS, H. FRAHM,
Ber., (1938), 71, 2627.
- (46) J. BADOZ-LAMBLING, J. DESBARRES, J. TACUSSEL,
Bull. Soc. chim., (1962), 53.
- (47) V.A. PLESKOV,
J. phys. chem. U.S.S.R., (1948), 22, 351.
- (48) H.V. PECHMANN, W. BAUER, J. OBERMILLER,
Ber., (1904), 37, 2117.
- (49) M. LETORT,
Bull. Soc. chim., (1942), 1.
- (50) E. MELENDEZ-ANDREU,
Thèse Paris, (1962).
- (51) H. EYRING, M. POLANYI,
Z. phys. Chem., (1931), B-12, 279.
- (52) H. EYRING,
J. chem. Phys., (1935), 3, 107.

- (53) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING,
"The theory of rate processes"
New York, Mc. Graw-Hill Book Co., (1941) p.100
- (54) A.A. FROST, R.G. PEARSON,
"Kinetics and Mechanisms", 3ième Ed.,
New-York London, J. Wiley and Sons, (1963), p.97.
- (55) H.E. ZAUGG, B.W. HORROM, S. PORGBWARDT,
J. amer. chem. Soc., (1960), 82, 2895.
- (56) J. MILLER, A.J. PARKER,
J. amer. chem. Soc., (1961), 83, 117.
- (57) A.J. PARKER,
J. chem. Soc., (1961), 1328.
- (58) J. UGELSTAD, A. BERGE, H. LISTOU,
Acta. chem. scand., (1965), 19, 208.
- (59) J.E. LEFFLER,
J. org. Chem., (1955), 20, 1202.
- (60) H.E. COX,
J. chem. Soc., (1921), 119, 142.
- (61) E. MELENDEZ, C. PREVOST,
Bull. Soc. chim., (1964), 1232.
- (62) H.G. BROWN, H. STERN,
J. amer. chem. Soc., (1950), 72, 5068.
- (63) N. KORNBLUM, P.J. BERRIGAN, W.J. Le NOBLE,
J. amer. chem. Soc., (1960), 82, 1257.
- (64) J.F. GARST, W.R. RICHARDS,
J. amer. chem. Soc., (1965), 87, 4084.
- (65) F.L. LAMBERT, K. KOBAYASHI,
J. amer. chem. Soc., (1960), 82, 5324.
- (66) A. KIRRMANN, E. SAITO, P. FEDERLIN,
J. Chim. phys., (1952), 49, C,154.

- (67) E. SAITO, R.J. LECAZE,
Bull. Soc. chim., (1946), 13, 651.
- (68) E. SAITO,
Bull. Soc. chim., (1948), 15, 408.
- (69) A. KIRRMANN, P. FEDERLIN,
C.R. Acad. Sci., (1950), 230, 1066.
- (70) P. FEDERLIN,
C.R. Acad. Sci., (1951), 232, 60.
- (71) A. KIRRMANN, P. FEDERLIN,
Bull. Soc. chim., (1958), 944.
- (72) P. FEDERLIN,
Bull. Soc. chim., (1958), 949.
- (73) P.S. ELVING, J. LEONE,
J. amer. chem. Soc., (1957), 79, 1546.
- (74) E. SAITO,
Bull. Soc. chim., (1948), 404.
- (75) E. SAITO,
Bull. Soc. chim., (1950), 1185.
- (76) E. SAITO,
Bull. Soc. chim., (1951), 957.
- (77) P.J. ELVING, I. ROSENTHAL, M.K. KRAMER,
J. amer. chem. Soc., (1951), 73, 1717.
- (78) I. ROSENTHAL, P.J. ELVING,
J. amer. chem. Soc., (1951), 73, 1880.
- (79) P.J. ELVING, CHING-SIANG TANG,
J. amer. chem. Soc., (1952), 74, 6109.
- (80) P.J. ELVING, J.M. MARKOWITZ, I. ROSENTHAL,
J. electrochem. Soc., (1954), 101, 195.

- (81) P. FEDERLIN, F. MEZIOU, S. PIEKARSKY,
C.R. Acad. Sci., (1962), 255, 1394.
- (82) P. FEDERLIN, F. MEZIOU, S. PIEKARSKY,
C.R. Acad. Sci., (1962), 255, 1349.
- (83) S. PIEKARSKY, F. MEZIOU, P. FEDERLIN,
C.R. Acad., Sci., (1964), 259, 151.
- (84) I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE,
"Polarography", 2ième Ed.,
Interscience Publishers, New York, London,
(1952), p.259.
- (85) R. BRDICKA, E. KNOBLOCH,
Z. Electrochem., (1942), 48, 278.
- (86) I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE,
"Polarography", 2ième Ed.,
Interscience Publishers, New York, London,
(1952), p.649.
- (87) G.W.C. MIILNER,
"The principles and applications of polarography",
3ième Ed., Longmans, London, New York, Toronto,
(1962), p.479.
- (88) I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE,
"Polarography", 2ième Ed.,
Interscience Publishers, New York, London,
(1952), p.56.
- (89) H.S. TAYLOR,
"Treatise on Physical Chemistry", New York,
(1936), p.183, p.1026, p.1584.
- (90) K.A. JENSEN, B. BAK,
Z. anorg. allg. Chem., (1936), 228, 85.
- (91) D.J.G. IVES, K. SAMES,
J. chem. Soc., (1943), 513.
- (92) J.F.J. DIPPY,
Nature, (1937), 139, 591.

- (93) J.F.J. DIPPY, R.H. LEWIS,
J. chem. Soc., (1937), 1008.
- (94) I.F. HALVERSTADT, W.D. KUMLER,
J. amer. chem. Soc., (1942), 64, 2988.
- (95) C.G. Le FEVRE, R.J.W. Le FEVRE,
J. chem. Soc., (1936), 1135.
- (96) M.T. ROGERS,
J. phys. Chem., (1957), 61, 1442.
- (97) G.L. LEWIS, C.P. SMYTH,
J. amer. chem. Soc., (1940), 62, 1529.
- (98) R.J.W. Le FEVRE, A. SUNDARAM,
J. chem. Soc., (1962), 3904.
- (99) R.J.B. MARSDEN, L.E. SUTTON,
J. chem. Soc., (1936), 1383.
- (100) C.P. SMYTH, W.S. WALLS,
J. amer. chem. Soc., (1931), 53, 527.
- (101) R.J.R. MOHAN RAO, S.R. PALIT,
Indian J. Phys., (1960), 34, 55.
- (102) M.J. ARONEY, D. IZSAK, R.J.W. Le FEVRE,
J. chem. Soc., (1962), 3997.
- (103) P.T. NARASIMHAN,
(Indian Inst. Sci. Bangalore),
Proc. Natl. Inst. Sci., India,
(1958), 24, Pt. A, 121.
- (104) C.L. BEGUIN, T. GAUMANN,
Helv. chim. Acta., (1958), 41, 1376.
- (105) H.B. THOMPSON, L. EBERSON, J.V. DAHLEN,
J. phys. Chem., (1962), 66, 1634.

- (106) R.P. SMITH, J.J. RASMUSSEN,
J. amer. chem. Soc., (1961), 83, 3785.
- (107) M.A. LUFEROVA, Y.K. SYRKIN,
Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.,
(1948), 59, 79.
- (108) R.J.W. Le FEVRE, H. VINE,
J. chem. Soc., (1938), 1795.
- (109) J.W. WILLIAMS,
Z. phys. Chem., Leipzig, (1928), 138, 75.
- (110) "Interatomic distances", The chemical Society,
London - Burlington House, W.1., (1958).
- (111) C.C. MEREDITH, G.F. WRIGHT,
Canad. J. Technol., (1955), 33, 183.

T A B L E D E S M A T I E R E S

Pages

INTRODUCTION.-

3

P R E M I E R E P A R T I E

P R E P A R A T I O N D E S α - H A L O D I E S T E R S

A - Synthèses des α -bromodiesters.	7
B - Synthèses des α -chlorodiesters.	10
C - Synthèses des acides carbéthoxy α -chloralcanoïques.	10
D - Synthèse du β -bromoglutarate d'éthyle.	14

D E U X I E M E P A R T I E

S U B S T I T U T I O N S N U C L E O P H I L E S

CHAPITRE-I - H I S T O R I Q U E.-

Dualité de mécanisme.	19
Substitutions nucléophiles sur les esters halogénés.	21
Substitutions nucléophiles sur les acides halogénés.	22

CHAPITRE-II - P A R T I E E X P E R I M E N T A L E.-

I - Généralités.	29
II - Matières premières.	30
III - Etude cinétique.	34

CHAPITRE-III - RESULTATS EXPERIMENTAUX.-

I - Réactions avec le phénate de sodium.	39
II - Réactions avec l'iodure de potassium.	58

CHAPITRE-IV - DISCUSSION des RESULTATS.-

63

CONCLUSION de la DEUXIEME PARTIE.

75

T R O I S I E M E P A R T I E

ETUDE POLAROGRAPHIQUE

I - <u>Généralités - Historique.</u>	79
II - <u>Partie expérimentale.</u>	83
III - <u>Résultats expérimentaux.</u>	
A - α -bromodiesters	85
B - α -chlorodiesters	104
IV - <u>Conclusion.</u>	106

Q U A T R I E M E P A R T I E

ETUDE DES MOMENTS DIPOLAIRES

CHAPITRE-I - GENERALITES.-

111

CHAPITRE-II -- PARTIE EXPERIMENTALE.--

Mesure de la polarisation totale;	113
Mesure de la polarisation électronique;	114
Mesure de la polarisation nucléaire;	115

CHAPITRE-III -- RESULTATS EXPERIMENTAUX.--

117

CHAPITRE-IV -- DISCUSSION des RESULTATS;

1) Mono-esters et mono-acides aliphatiques;	123
2) Diesters aliphatiques;	125
3) Esters α -halogénés;	130
4) Diesters α -halogénés;	137

CONCLUSION GENERALE;

139

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

143

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

REDUCTION PAR LE DIIMIDE

Vu :

Les Membres du Jury,

J. COLONGE

CH. EYRAUD

R. GELIN

Vu et approuvé:

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 10 Mai 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

